



TITLE:

芳香族アミン系感光性高分子の光化学過程(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

和田, 善男

CITATION:

和田, 善男. 芳香族アミン系感光性高分子の光化学過程. 京都大学, 1998, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1998-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3135675>

RIGHT:

芳香族アミン系感光性高分子
の光化学過程

1998

和田善男

芳香族アミン系感光性高分子の光化学過程

目 次

第1章 序 論	1
---------	---

第I部 芳香族アミン－ハロメタン系の色素生成と光反応機構

第2章 ジフェニルアミン－四臭化炭素系の光反応で生じる発色成分	13
第3章 ジフェニルアミン－四塩化炭素系の光誘起反応	23
第4章 <i>N</i> -メチルジフェニルアミン－四臭化炭素系の光反応機構と生成物の分光的性質	35

第II部 芳香族ビニルポリマー－ハロメタン系の光反応とフォトレジスト材料への応用

第5章 ジフェニルアミノ基をもつメタクリレートポリマーと四臭化炭素の光反応	51
第6章 カルバゾリル基をもつメタクリレートポリマーと四臭化炭素系の光反応及び光架橋材料への応用	63

第III部 ジブロモカルバゾリル基をもつ高分子系の三重項エキシマー形成

第7章 ジブロモカルバゾリル基をもつメタクリレートとメチルメタクリレート共重合体の燐光スペクトル特性	75
--	----

第 8 章	ジブロモカルバゾリル基をもつメタクリレート共重合体フィルム における三重項エキシマー形成挙動	85
第 9 章	ジブロモビニルカルバゾールオリゴマーの燐光スペクトルと 三重項エキシマー形成機構	99
総 括		113
発表論文		117
謝 辞		119

第1章 序 論

1.1 芳香族アミン-ハロメタン系の光反応とその感光材料への応用

1.1.1 フォトポリマー

本研究で扱うジフェニルアミン-四臭化炭素 (DPA-CTB) 系は一般に「ラジカル写真」と呼ばれているものである。これは本来、高感光度の発色写真材料として研究されたものである。本研究ではこの系をレジスト材料に応用することを試みたので、はじめに簡単にフォトポリマーについて述べる¹⁻³⁾。

感光材料は、大別して、銀塩写真材料と非銀塩感光材料とに分けられる。銀塩写真材料はハロゲン化銀を用いるものである。非銀塩感光材料としては重クロム酸塩-コロイド感光液が19世紀半ばから利用されてきた。この感光液は六価のクロムが光還元されて三価になると共にコロイド物質と配位結合して硬化膜をつくるものである。1960年代までは写真製版の分野でもっぱら使われてきた。その利用法として、金属凸版をつくる場合に酸腐食液から画線部を保護するためのレジスト(耐食膜)を重クロム酸アンモニウム-グルー感光液で作った。また、平版印刷版では、印刷インキが付着する画線部を形成するのに、重クロム酸アンモニウム-PVA (poly(vinyl alcohol)) 感光液を用いた。また、グラビア印刷では、銅シリンダーを化学的に腐食する際に、カーボンティッシュを重クロム酸カリウムで感光化して用いた。このように、重クロム酸塩-コロイド感光液は非銀塩材料としてこれまで唯一といってよいほど有用なものであった。しかし、この感光液は不安定で、保存性も悪く、また六価クロムが公害物質でもあるので、これに代わる材料の出現が待たれていた。

光分解型のジアゾ化合物は第二次世界大戦前から発達していたが、今日平版用 PS 版 (pre-sensitized plate) として大いに成功を収めている⁴⁾。ネガ型のジアゾ樹脂とポジ型のオルトキノンジアジドが利用されている。また、光分解型としてアジド化合物と環化ゴムを混合した感光液が、接着性の優れたレジスト材料として用いられている。

1960年代は Dycril (Du Pont 社) など光重合反応を利用する感光性樹脂凸版が発達した。これは多官能性ビニルモノマーを用いるものである。

1959年、Minsk はポリ桂皮酸ビニルを発表し⁵⁾、Kodak 社はこれを商品化した。これによりフォトレジスト技術は写真製版の世界から飛び出して、近代的なフォトファブリケーションの時代が幕開けしたといえる。その後のレジスト材料の発達は目覚しく、光微細加

工技術やエレクトロニクス分野におけるマイクロリソグラフィを進展させ、現代のハイテク技術を支えている。

1.1.2 芳香族アミン-ハロメタン系感光材料

1960-70 年代に芳香族アミンと四臭化炭素 (CTB) を組合わせて感光材料に利用する研究がいろいろとなされた。Sprague らはジフェニルアミン(DPA)と CTB をポリマーフィルム中に分散させ、これを紫外線で露光することにより triphenylmethane dye (TPMD-1, Fig. 1.1) を生成させ、加熱により定着させるシステムを発表した⁶⁾。この簡便なシステムは露光だけで発色画像が得られることや銀塩写真と比較できるほど高感光度であることが大いに注目された。

この他にも芳香族アミンとハロメタンを組合わせた感光材料システムが発表されている。Fotland らは Leuco Crystal Violet と CTB をポリマー中に分散させ、露光により Crystal Violet を生じさせる系を報告した⁷⁾。Sano らは *N*-vinylcarbazole と CTB をゼラチン層に分散させた印画紙で CRT 画面記録材料を発表した⁸⁾。同様に、白川は電子ビーム記録材料として芳香族アミンと CTB をポリスチレンフィルム中にドーブした系を検討した⁹⁾。Abraham らは 7-(*p*-dimethylaminophenyl)-cycloheptatriene と CTB の系を記録材料として検討した¹⁰⁾。CTB を poly(9-vinylcarbazole) (PVCz) に分散させた系の光照射で生じるカチオン性色素を光電導物質として利用する研究もある¹¹⁾。また、凸版用 PS 版として、poly(*N*-ethyl-*N*-phenylamino ethylmethacrylate)と 2-トリブロモメチルスルフォンを組合わせ、光架橋させるものがある¹²⁾。

このように芳香族アミン-ハロメタン系の実用化研究は 70 年代まで盛んであったが、それ以降は電子写真やその他の画像材料、レジスト材料が発達したため、この系にはあまり関心が向けられなくなった。しかし今日、感圧紙、感熱紙などにはロイコ染料が使われており、依然 triphenylmethane 系色素の機能性は重要かつ有用である。

これらの系の吸収スペクトルでは 600 nm 付近に吸収ピークがみえるものが多い。これは生成物である TPMD あるいはその類似物による吸収である場合が多い。TPMD の代表的なものは Crystal Violet である。これは *N* から *N'* まで長い共役系をもち、590 nm に吸収ピークをもつ。この中心炭素原子の結合は sp^3 混成軌道ではなく sp^2 混成軌道である。したがって、Zollinger は triarylmethane dye ではなく、triarylmethine dye と命名すべきだと主張している¹³⁾。

Sprague らは DPA-CTB 系の光反応で、DPA 三量体である TPMD-1 が生成すると同定した。そして、その反応機構を CTB 励起に始まるラジカル連鎖反応で説明した。しかし、芳香族アミンとハロメタンの光反応は典型的な電子移動系である。したがって、その後のこの系に関連した研究はこの観点から、Sprague らの機構を半ば批判するような形で展開されて行った¹⁴⁻¹⁶⁾。

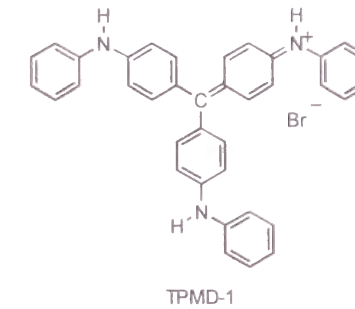


Fig. 1.1 TPMD-1

1.1.3 芳香族アミン-ハロメタン系の光化学反応

aniline, *N,N*-dimethylaniline (DMA) や DPA などの芳香族アミンはイオン化ポテンシャルが低いので励起状態で電子を放出しやすい。一方、ハロメタンの中でも四臭化炭素 (CTC) は非極性溶媒としてまた強い電子受容体として利用される。

CTC マトリックス中で一連の芳香族アミンをγ線照射して、アミンのカチオンラジカルの吸収スペクトルが観測された¹⁷⁾。また、芳香族アミン-ハロメタン系のフラッシュフォトリシスあるいはレーザーフォトリシスにより、アミンの反応中間体の過渡吸収スペクトルが観測された¹⁶⁾¹⁸⁾。これらの分光学的データから芳香族アミンとハロメタンの光化学反応は初期過程でエキシプレックス(励起錯体)を形成し、アミンからハロメタンに電荷が移動する。このように、電子移動の初期過程が分光学的に研究されている。

しかし、芳香族アミンとハロメタンの光反応後続過程についての知見は少ない。これは多数の生成物が生じやすく、その分析が困難であるためである。しかし、生成物分析は反応機構を知る上で重要な手掛かりとなる。その中で、Latowski と Zelent らは、DMA^{19a-f)}、*N,N*-dimethyltoluidine²⁰⁾、*N*-methyldiphenylamine (MDPA)^{18)19c)} および aniline²¹⁾ とハロメタンの光反応を報告している。そこでは生成物分析に基づく反応機構の考察がなされている。しかし、第4章で述べるように、彼らの反応機構の解釈には大きな間違いがあるようである。

Sprague らの DPA-CTB 系の TPMD-1 生成機構については、その後明解な批判が下されないままに過ぎた。しかし、Budyka らはこの系の TPMD-1 生成機構を DPA のパラ位に $=CBr_2$ が置換したカチオン中間体 **I**、および 2 個の DPA のパラ位が $-CBr=$ で結ばれたカチオン中間体 **II** を段階的に経て生じると解釈した²²⁾。ただし、Budyka らは、実験的にこれらの中間体の存在を証明したわけではない。

我々は 1983 年頃から DPA の CTC 溶液 (DPA/CTC) 系における光反応生成物の分析に着手して、多数の生成物を同定し、反応機構を明らかにしてきた。

1.2 ジプロモカルバゾリル基をもつ高分子系の三重項エキシマー形成

1.2.1 一重項励起状態と三重項励起状態

芳香族化合物はその発達した共役系のため、近紫外から可視の比較的長い波長の光を吸収して、励起状態に達することができる。このため様々な光機能材料の“発色団(chromophore)”として利用される。励起状態から基底状態へ戻る過程で様々な光化学あるいは光物理現象を示す。

いま分子の光物理過程についてみると、基底状態 (S_0)にある分子は光を吸収して励起一重項状態 (S_1)へ励起される。 S_1 から熱放出により基底状態へ戻る、あるいは蛍光を発して戻る過程がある。 S_1 から項間交差 (ISC)により励起三重項状態 (T_1)へと移り、そこから熱的失活により、あるいは燐光を発して基底状態へ戻る過程がある。 S_1 から T_1 への遷移、 T_1 から S_0 への遷移はどちらも禁制遷移であるため、三重項状態の寿命は $\mu\text{s}\sim\text{s}$ と長い。このことは三重項状態から様々な分子間、分子内反応が起こる理由でもある。

発色団として、カルバゾール、ナフタレン、ピレンなどの光物理過程がよく研究されている。とりわけカルバゾールは蛍光、燐光スペクトルの形状、波長位置などが分光観測に適しているのみならず、イオン化ポテンシャルの低い芳香族アミンとして光導電性など特異な性質を持つため、研究材料として多く利用される。

芳香族基を含む高分子系の光物理現象は興味深い。発色団の局所密度が大きいので、発色団間でのエネルギー移動により励起子が移動して、安定なサイトに捕捉され、そこから発光により基底状態にもどる。このような捕捉サイトとして、2つの発色団が配位した励起二量体(エキシマー)構造が考えられている。多くの芳香族ビニル系高分子では溶液状態でも固体状態でもエキシマー発光が観測される。

三重項状態はフォトリマーの光反応や分光増感にも利用され、実用的にも重要である。増感剤による三重項-三重項 (T-T) エネルギー移動を介した反応種の励起が行われ、著しい反応効率の増加と感光波長の長波長化が可能になった。この原理は典型的なフォトレジストであるポリ桂皮酸ビニルの増感にも利用されている。

1.2.2 高分子系における一重項エキシマー形成

光電導性高分子である poly(9-vinylcarbazole) (PVCz) は、光物理過程についてもっとも活発に研究されてきた芳香族ビニル高分子である。PVCz の一重項エキシマー形成機構やその構造について多くの研究がなされてきた。PVCz は溶液中で *N*-エチルカルバゾール (EtCz) のモノマー発光スペクトルより長波長側にブロードな蛍光発光を示す。Johnson や板谷らは Cz 基の置換位置が異なる PVCz や 1,3-ジカルバゾリルプロパンモデルを用いてエキシマー発光について検討した²³⁻²⁴⁾。また、高分子の立体構造とエキシマー形成の関係を詳細に解明した。すなわち、アイソタクチック性に富むカチオン重合によってつくられた PVCz(c) では 420 nm にピークをもつサンドイッチ型エキシマーの比率が多く、シンジオタクチック性に富むラジカル重合でつくられた PVCz(r)では 370 nm にピークをもつセカンドエキシ

マー (second excimer) の発光が多いことを示した。

さらに、エキシマーの構造は、低分子モデル系である *rac*-または *meso*-2,4-dicarbazolylpentane (2,4-diCzPe)によって明らかにされた²⁵⁻²⁸⁾。*meso*-2,4-diCzPe において、隣接する2個の Cz 基 (dyad) が平行平面のように重なり合う、Fig. 1.2 のような構造がサンドイッチ型エキシマーである。また、*rac*-2,4-diCzPe により Cz 基の一つの芳香環どうしが重なり合う構造がセカンドエキシマーであるとされた。

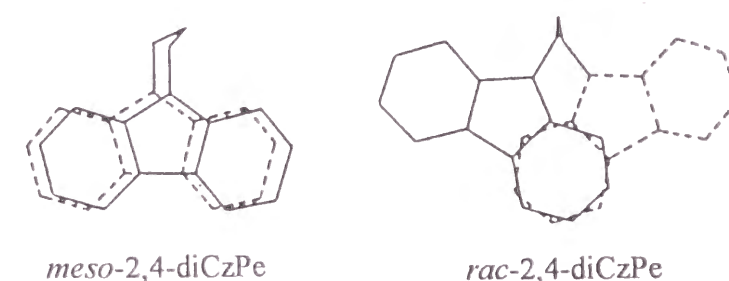


Fig. 1.2 Fully-overlapped conformation of *meso*-2,4-diCzPe and partially-overlapped conformation of *rac*-2,4-diCzPe.

山本らは、poly(3,6-di-*tert*-butyl-9-vinylcarbazole)とそのダイマーモデル化合物を用いて、立体構造とエキシマー形成の関係を論じた²⁹⁾。また、側鎖に長いスペーサーをもつ poly(9-carbazolylethyl methacrylate) (PCzEMA) ではエキシマー形成が抑制されることを見出した³⁰⁾。

1.2.3 高分子系における三重項エキシマー形成

一重項と同様に、三重項励起状態もエキシマーを形成するという研究は以前より多く報告されてきた。しかしながら、溶液系における研究ではほとんど見るべき成果は生まれてこなかった。その理由は、三重項状態の長い寿命のために、分子拡散による燐光消光と不純物発光の影響が大きく、多くの実験結果の信頼性が失われたためである。例えば、三重項エキシマーについて、Lim らはナフタレンジアマー化合物を中心に研究を行ない、L 字状をした三重項エキシマー構造を提唱した³¹⁻³⁹⁾。しかしながら、後に Lim らの研究は Nickel らにより痛烈な批判を受けることになった⁴⁰⁾。

一方、分子拡散の抑制された高分子固体系における三重項エキシマーの研究は盛んである。KlöpfferらはPVCzフィルムの燐光スペクトル(77K)でブロードな三重項エキシマー発光を報告している⁴¹⁾。BurkhartらはPVCzを中心に77 K以下の極低温領域での三重項エキシマーについて一連の研究を行ない⁴²⁻⁵⁹⁾、安定トラップサイトとして三重項エキシマーを含む複数種が存在することを報告している。また、伊藤らは芳香族発色団を含むメタクリレート系高分子を多数合成し、発色団の三重項状態における相互作用のあり方が、振動構造を

保った浅い“トラップ型”とブロードな燐光スペクトルを与える“エキシマー型”に分類されることを示した⁶⁰⁻⁶¹⁾。しかしながら、これらの高分子における研究においても三重項エキシマーの発光は弱く、その同定には不純物発光との区別に多くの努力が必要であった。

横山らは poly(3,6-dibromo-9-vinylcarbazole) (PDBVCz) の MTHF 中、77 K で三重項エキシマーを観測したと報告した⁶²⁾。この試料は高分子系において明瞭な三重項エキシマーを示す初めての例となった。すなわち、モノマー発光である 3,6-dibromo-9-ethylcarbazole (DBEtCz) の燐光スペクトルの 0-0 バンドが 417 nm であるのに対し、PDBVCz の燐光スペクトルは 459 nm にピークをもつブロードな発光である。

この DBCz 発色団は、臭素の重原子効果により⁶³⁾、DBCz の励起一重項状態(S_1)から励起三重項状態(T_1)への ISC の量子収率が約 1 と高い。DBCz 発色団は MTHF 中 77 K において蛍光発光がみられず、強い燐光発光だけがみられる。したがって、明確な燐光スペクトルが得られ、三重項エキシマーの研究には好都合である。その後、Starzyk と Burkhardt は PDBVCz について時間分解法で燐光スペクトルを解析し、448 nm、473 nm および 501 nm の発光種を見出した⁵²⁾。

このように DBCz 発色団による三重項エキシマー形成についての分光学的研究がいくつか行なわれているが、その性質は一重項のそれとは大きく異なっている。また、三重項エキシマーの構造についてはまだ明確な説明がなされていない。三重項エキシマーの形成機構や構造の解明は、高分子固体における光物理過程を議論する上で重要でありながら未解決の研究課題といえる。本研究ではこの DBCz 発色団を用いて三重項エキシマーの研究をすすめた。

1.3. 本研究の概要

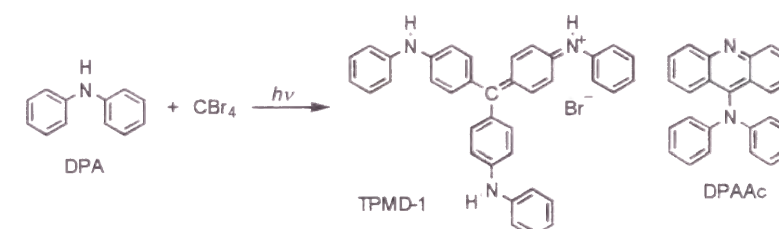
本論文の第 I 部 (第 2-4 章) および第 II 部 (第 5-6 章) は、芳香族アミン-ハロメタン系の光反応機構とその光架橋レジスト材料への応用について述べる。第 III 部 (第 7-9 章) ではジブロムカルバゾリル基をもつ高分子の三重項エキシマー形成について述べる。

第 I 部 芳香族アミン-ハロメタン系の色素生成と光反応機構

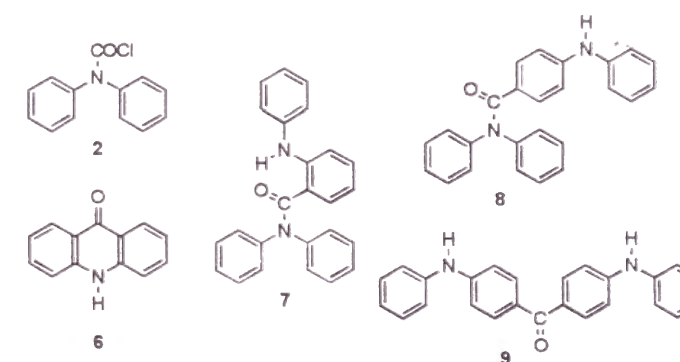
本研究の発端は光発色材料である「ラジカル写真」への興味であった。しかし、この系を光化学的に取扱う中に、芳香族アミン-ハロメタン系の光化学反応機構の解明に研究の重点を移した。

第 2 章では、研究の初期段階として、Sprague らのジフェニルアミンと四臭化炭素をフィルム中に分散させた (DPA-CTB/フィルム) 系を取り上げ、その生成物分析から反応機構を検討した。この系で DPA のパラ位だけが CTB と反応して TPMD-1 を生成するという

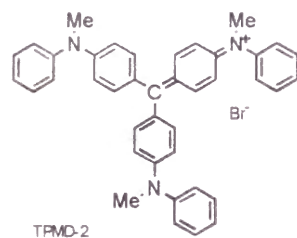
Sprague らの機構について、DPA のオルト位や *N* 位でも反応は生じるのではないかという疑問が生じた。そこで実際の生成物について分析した。その結果、DPA はパラ位だけでなく、オルト位や *N* 位でも CTB と反応して、主生成物として TPMD-1 の他に 9-diphenylaminoacridine (DPAAc) を高収率で与えることを見出した。



第 3 章では、ジフェニルアミンを四塩化炭素に溶かした (DPA/CTC) 溶液系の光化学反応機構の解明をすすめた。これまでに芳香族アミン-ハロメタン系の光反応初期過程については、過渡吸収スペクトルの観測などにより、スキームが確立している。しかし、後続反応については、最終的にどのような生成物が得られるのかきわめて報告例が少ない。したがって、生成物に基づく反応機構の解明の必要性を強く感じた。そこで DPA/CTC 溶液系の光反応生成物について分取同定をすすめ、TPMD-1(Cl⁻), DPAAc の他に、**2**, **6**, **7**, **8**, **9** のような生成物を得た。これらの結果に基づいた反応機構を考察した。



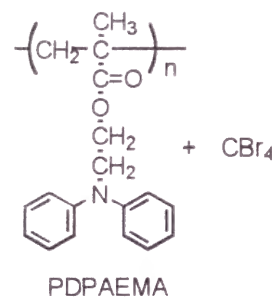
第 4 章では、*N*-メチルジフェニルアミンと四臭化炭素 (MDPA-CTB) の溶液系の光反応および溶液系とフィルムドープ系における吸収スペクトル変化を検討した。前章までの DPA の光反応では *N* 位の反応性が活発で、目的生成物である TPMD-1 の他に多数の生成物を生じる。この *N* 位の反応性を抑えるために MDPA を用いた。その結果、著しく生成物の種類を少なくして、しかも TPMD-2 を得ることができた。また、溶液系およびフィルムドープ系における低温からの温度上昇に伴う吸収スペクトル変化を追跡した。この MDPA-CTB 系は第 5 章の CTB/PDPAEMA 系の低分子モデル系ともなっており、CTB/PDPAEMA 系の光反応機構を考察するのに役立つ。



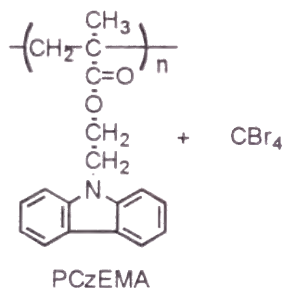
第 II 部 芳香族ビニルポリマー-ハロメタン系の光反応とフォトレジスト材料への応用

第 I 部で得られた知見に基づき、芳香族アミン-ハロメタン系をレジスト材料として応用することを検討した。芳香族アミン (DPA, Cz) 発色団を側鎖にもつ高分子を合成し、これらに CTB をドーブした系の光反応を検討し、また実際にレジスト作製を試みた。

第 5 章では poly(*N,N*-diphenylaminoethyl methacrylate) (PDPAEMA) を用い、CTB-PDPAEMA 溶液系および CTB/PDPAEMA フィルム系の光反応を追跡した。溶液系とフィルム系の温度上昇に伴う吸収スペクトル変化を観察して、両系において反応の進み方に大きな相違があることを見出した。また、実際に基板上でのレジスト作製を試みた。



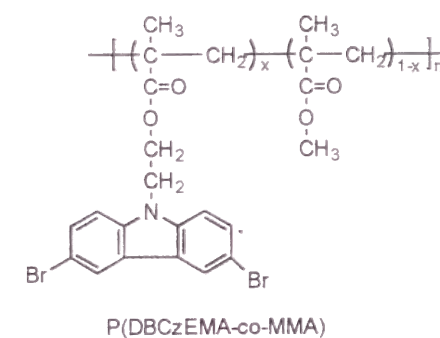
第 6 章では poly[2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate] (PCzEMA) に CTB をドーブした CTB/PCzEMA フィルム系を取扱った。PCzEMA は高効率なエネルギー移動や光電導性が報告されている特徴ある高分子であるが、同時に Cz 基がハロメタンと CT 錯体を形成することが知られており、PDPAEMA と同様に光化学反応性高分子として感光材料になることが期待される。



第 III 部 ジブロモカルbazリル基をもつ高分子系の三重項エキシマー形成

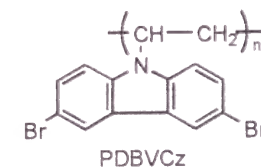
第 III 部では三重項励起状態の挙動を大きく支配する三重項エキシマーの形成機構について研究を行なった。

第 7 章では側鎖にジブロモカルbazリル (DBCz) 基をもつメタクリレート系高分子を合成し、その MTHF 溶液系とフィルム系の燐光スペクトルを観測した。MMA との共重合体を用いて DBCz 基間の平均距離を変化させることにより、DBCz 発色団の三重項励起状態が孤立したモノマー状態からエキシマー状態へ移行する過程をみた。また、未置換のカルbazリル基をもつ同様な高分子系と比較することにより、DBCz の発色団としての特徴を考察した。



第 8 章では PDBCzEMA および P(DBCzEMA-co-MMA) フィルム系における三重項エキシマー種を直接観測するために、25-77 K での時間分解燐光スペクトルおよび過渡吸収スペクトルの測定を行ない、分光測定から三重項状態の励起種とその間のダイナミックスを明らかにすることを試みた。

第 9 章では PDBVCz の MTHF 中、77 K で形成される三重項エキシマーについて分子量効果を調べた。重合度 $n = 2-8$ 付近の DBVCz オリゴマーについて、 n の大きさと三重項エキシマー形成効率の関係を観測した。PVCz 溶液系の一重項エキシマーとここでの三重項エキシマーの構造が異なることが予想される。各オリゴマーにおけるエキシマー形成確率とコンホメーション解析の結果を比較することにより、三重項エキシマーの構造について合理的なモデルを考察した。



文 献

- 1) Kosar, J. *Light-Sensitive System*; John Wiley & Sons: New York, **1965**.
- 2) 角田隆弘 “感光性樹脂” 印刷学会出版部, **1972**.
- 3) 永松元太郎 “感光性高分子” 講談社サイエンティフィク, **1977**.
- 4) Dinaburg, M.S. *Photosensitive Diazo Compounds and Their Uses*; The Focal Press: London, **1964**.
- 5) Minsk, L.M.; Smith, J.G.; Van Deusen, W. P.; Wright, J.F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 2, 302.
- 6) Sprague, R. H.; Fichter, H. L.; Wainer, E. *Photogr. Sci. Eng.* **1961**, 5, 98.
- 7) Fotland, R. A. *J. Photogr. Sci.* **1970**, 18, 33.
- 8) Sano, R.; Matsuda, S.; Honma, M.; Hasegawa, K. *Photogr. Sci. Eng.* **1976**, 20, 194.
- 9) 白川 卓 日本写真学会誌 **1980**, 43, 169.
- 10) Abraham, W.; Dreher, B.; Stösser, R.; Pritze, B.; Kreysig, D. *J. Inf. Rec. Mater.* **1985**, 13, 401.
- 11) 加藤博久, 小門宏, 井上英一 日化 **1972**, 2049.
- 12) 星野昭一郎 日本印刷学会論文集 **1973**, 14, 50.
- 13) Zollinger, H. *Color Chemistry*; VCH, **1987**, p.59.
- 14) 五十里邦弘, 前沢けい子, 吉田弘美, 塚田知道 日本写真学会誌 **1973**, 36, 12.
- 15) 三輪卓司, 石川敏雄 日本写真学会誌 **1975**, 38, 360.
- 16) (a) Iwasaki, T.; Sawada, T.; Okuyama, M.; Kamada, H. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 371. (b) *Photogr. Sci. Eng.* **1978**, 22, 312.
- 17) Shida, T.; Hamill, W. H. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 2369.
- 18) Wyrzykowska, K.; Grodowski, M.; Weiss, K.; Latowski, T. *Photochem. Photobio.* **1978**, 38, 311.
- 19) (a) Latowski, T.; Sikorska, E. *Roczniki Chem.* **1968**, 42, 1063. (b) Latowski, T.; Zelent, B. *ibid.* **1974**, 48, 831. (c) Latowski, T.; Wyrzykowska, K. *ibid.* **1975**, 49, 833. (d) Latowski, T.; Przytarska, M.; Zelent, B. *ibid.* **1977**, 51, 995. (e) Latowski, T.; Zelent, B. *ibid.* **1977**, 51, 1405. (f) Latowski, T.; Zelent, B. *ibid.* **1977**, 51, 1709.
- 20) Latowski, T.; Zelent, B. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3559.
- 21) (a) Boszczyk, W.; Latowsky, T. *Z. Naturforsch.* **1989**, 44B, 1585. (b) Boszczyk, W.; Latowsky, T. *ibid.* **1989**, 44B, 1589.
- 22) Budyka, M. F.; Stunjas, M. G.; Lauhina, O. D.; Alfimov, M. V. *J. Photogr. Sci.* **1990**, 38, 44.
- 23) Johnson, G. E. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 4697.
- 24) Itaya, A.; Okamura, K.; Kusabayashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 2082.
- 25) De Schryver, F.C.; Vandendriessche, J.; Toppet, S.; Demeyer, K.; Boens, N. *Macromolecules* **1982**, 15, 406.
- 26) Evers, F.; Kobs, K.; Memming, R.; Terrell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5988.
- 27) Masuhara, H.; Tamai, N.; Mataga, N.; De Schryver, F.C.; Vandendriessche, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7256.

- 28) Vandendriessche, J.; Palmans, P.; Toppet, S.; Boens, N.; De Schryver, F. C.; Masuraha, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8057.
- 29) Ito, S.; Takami, K.; Tsujii, Y.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 2666.
- 30) Ohmori, S.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 815.
- 31) Subudhi, P.C.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 5491.
- 32) Okajima, S.; Subudhi, P.C.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 4611.
- 33) Chandra, A. K.; Lim, E. C. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 45, 79.
- 34) Lim, B. T.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 5262.
- 35) Lim, E. C.; Locke, R. J.; Fujioka, T.; Iwamura, H. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 1298.
- 36) Locke, R. J.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6017.
- 37) Modiano, S. H.; Dresner, J.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9144.
- 38) Saigusa, H.; Sun, S.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2083.
- 39) Cai, J.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2935.
- 40) Nickel, B.; Prieto, M. F. R. *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1986**, 150, 31.
- 41) Klöpffer, W.; Bauser, H. *Z. Physik. Chemie Neue Folge.* **1976**, 101, 25.
- 42) Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1976**, 9, 234.
- 43) Burkhart, R. D.; Aviles, R. G. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1897.
- 44) Burkhart, R. D.; Avilés, R. G. *Macromolecules* **1979**, 12, 1073.
- 45) Burkhart, R. D.; Avilés, R. G. *Macromolecules* **1979**, 12, 1078.
- 46) Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1983**, 16, 820.
- 47) Abia, A. A.; Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1984**, 17, 2739.
- 48) Burkhart, R. D.; Lee, O.; Boileau, S.; Boivin, S. *Macromolecules* **1985**, 18, 1277.
- 49) Burkhart, R. D.; Dawood, I. *Macromolecules* **1986**, 19, 447.
- 50) Caldwell, N. J.; Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1986**, 19, 1653.
- 51) Chakraborty, D. K.; Burkhart, R. D. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4797.
- 52) Starzyk, F. C.; Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1989**, 22, 782.
- 53) Burkhart, R. D.; Chakraborty, D. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4143.
- 54) Chakraborty, D. K.; Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1990**, 23, 121.
- 55) Burkhart, R. D.; Jhon, N-I.; Boileau, S. *Macromolecules* **1991**, 24, 6310.
- 56) Burkhart, R. D.; Jhon, N-I. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7189.
- 57) Burkhart, R. D.; Chakraborty, D. K.; Shirota, Y. *Macromolecules* **1991**, 24, 1511.
- 58) Haggquist, G. W.; Burkhart, R. D. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2576.
- 59) Haggquist, G. W.; Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1995**, 28, 2465.
- 60) Ito, S.; Katayama, H.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1988**, 21, 2456.
- 61) Ito, S.; Numata, N.; Katayama, H.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1989**, 22, 2207.

62) Yokoyama, M.; Funaki, M.; Mikawa, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 372.

63) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治 “改訂量子化学入門(下)” pp 493-504, 化学同人, **1969**.

第 I 部 芳香族アミン-ハロメタン系の色素生成と 光反応機構

第 2 章 ジフェニルアミン-四臭化炭素系の光 反応で生じる発色成分

2.1 緒 論

Sprague らによりいわゆるフリーラジカル写真が発表された¹⁾。その中でも、もっとも代表的な系は、焼き出し (printout) 型といわれるジフェニルアミン (DPA) と四臭化炭素 (CTB) をポリ塩化ビニル (PVC) などのフィルム中に分散させたものである。これを紫外光で露光するとそれだけで効率よく青色の色素画像が得られる。定着はフィルムを加熱して未露光の CTB を昇華、除去することなどにより行なう。この写真システムは簡便なので一部で実用に供された。しかし、保存性や毒性などいくつかの問題点をもつので、今日このままのシステムが利用されることは少ない。一方、この系を光化学の立場からみると、基本的な系でありながら、その反応機構は十分に解明されたとはいえない。そのような不明な点を明らかにすることが、新たな材料システムの進展に貢献すると思われる。

この DPA-CTB 系の光反応機構について、Sprague らは DPA のパラ位で反応が生じ、連鎖反応により、最終的にトリフェニルメタン型色素が生成するとした。この青色色素は 4,4',4''-tri(anilino)triphenylmethane bromide (TPMD-1) であると同定した²⁾。その後、この DPA-CTB 系、あるいは関連する DPA-四塩化炭素 (CTC) 系などの光化学反応に関する研究が発表されている。五十里らは DPA とハロメタンが基底状態で弱い接触型電荷移動 (CT) 錯体を形成することを明らかにした³⁾。三輪らは DPA-CTB 系について、マイクロ秒フラッシュフォトリススを行ない、比較的長い時間領域における吸収スペクトルの変化を観測し、その反応機構を推測した³⁾。Iwasaki らは DPA と CTC の光反応は、基底状態の CT 錯体よりも励起状態の CT 錯体から主として起こっているとした⁴⁾。

このように DPA-CTB、あるいは DPA-CTC 系について検討がなされているが、その多くは初期過程に関する論議が中心であり、後続過程については、当初の Sprague らによる TPMD-1 の同定のほかに具体的な報告がない。これを写真システムとして考えるとき、いかなる生成物が生じているか知っておくことは、まず第一の出発点であるように思われる。また、反応機構を実証するためにも生成物分析を中心とする後続過程の研究は重要である。

Sprague らは3個のDPAがそれぞれパラ位でCTBと次々に連鎖反動的に反応してTPMD-1を生じるという複雑なスキームを提唱した。しかし、DPAのパラ位だけに選択的に光反応が起こるというのは、光反応の一般的通念からは納得し難いことである。DPAの他の位置でも反応が生じる可能性は大きい。筆者らは、DPA-CTB系の光反応について、特に後続反応に着目して、生成物分析をすすめた。その結果、新たな着色生成物として9-diphenylaminoacridine (DPAAc)の生成を見出した。これは2個のDPA分子のそれぞれN位およびオルト位が $\cdot\text{CBr}_3$ ラジカルの付加により結ばれた、DPAの二量体ともいえるべきものである。本章では、その生成物の同定結果に基づいて、DPA-CTBのバルク、溶液およびドープフィルム状態におけるCT錯体の形成と発色、およびDPAAcとTPMD-1との生成比などについて検討する。

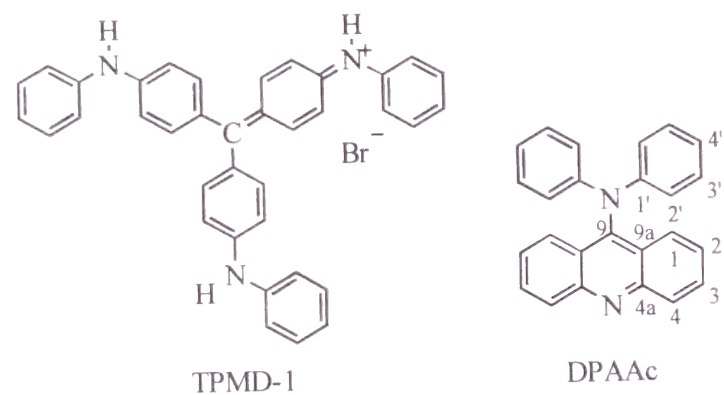


Fig. 2.1. Structures of TPMD-1 and DPAAc.

2.2 実験

2.2.1 DPA-CTB系の光反応生成物

DPAとCTBをアセトン溶媒に溶かし、これを濾紙に含浸させ、乾かし、水銀灯で照射すると青色に着色した。この照射生成物を濾紙からメタノール (MeOH) とジクロロメタンですべて抽出した。生成物を薄層クロマトグラフ (TLC) で観察すると、多数の生成物の存在が確認された。しかし、主なる着色物としては、青色のTPMD-1とみられるものと、赤色の生成物(シリカゲルTLCの場合は赤色、アルミナTLCの場合は黄色、展開液はジクロロメタンとメタノールの組み合わせ)が目立った。そこで、これら2種類の着色主生成物について検討することにした。

TPMD-1については、すでにSpragueらが元素分析、別途合成により帰属している。本実験では、この同定は行なわず、それに相当する青色着色物をTPMD-1として扱うことにした。なお、SpragueらはTPMD-1/MeOHの可視域における最大吸収波長を585 nmと報告した。筆者らの場合、TPMD-1/MeOHは590 nmであり、ほぼ一致するので同じ生成物とみ

なしてよい。

赤色の主生成物について分取して、同定をすすめたところ、9-diphenylaminoacridine (DPAAc)であることがわかった。次にその同定結果および別途合成の結果を示す。

使用したDPA (和光純薬) およびCTB (東京化成) は常法によって再結晶精製して用いた。分取のための試料は濾紙に含浸させ、照射後、ジクロロメタン、メタノールを順に用いて抽出し、カラムクロマトグラフ、TLCで分離精製した。吸収スペクトルは日立紫外可視分光光度計 200-20 形で、IRスペクトルは日立赤外分光光度計で、NMRスペクトルは日本電子FX-90Q形で測定した。

9-diphenylaminoacridine (DPAAc): i) 生成物の分取同定 mp 232 – 234 °C; IR(KBr) 1730(m), 1585(s), 1545(vs), 1410(s), 1360(m), 1285(s), 790(w), 750(vs), 690(w), 620(w), 505(w); ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ = 8.29 – 7.99 (m, 4H), 7.81 – 7.28 (m, 4H), and 7.21 – 6.92 (m, 10H); ^{13}C NMR δ /ppm (1) 124.8, (2) 126.6, (3) 130.1, (4) 130.6, (9) 147.8, (4a) 151.3, (9a) 125.7, (1') 148.0, (2') 121.4, (3') 129.6, (4') 122.4 (位置番号は Fig. 2.1 参照); GC Mass (20/70 eV) (mol wt for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2$ = 346.43), m/e (rel. intensity) 346 (M^+ , 28), 345 (10), 267 (38), 240 (10), 176 (10), 150 (8), and 51 (24); EA C 85.32 %, H 5.38 % and N 7.6 2% (cald. C 86.68, H 5.24 and N 8.09 %). ii) 別途合成 DPA 1.7 g を乾燥 THF 20 mL に溶かして、この溶液に水素化ナトリウム 0.3 g / THF を滴下し、50 °C で1 h 攪拌した。この溶液に9-chloroacridine 2.7 g / THF を滴下して、70 °C で5 h 還流した。のち、反応物をアルミナカラムで分離精製し、目的物DPAAcを得た。この別途合成したDPAAcと光反応からの分取物とは、IR, NMR データが完全に一致した。DPAAcは粉末状結晶で、酸性下で赤色を、アルカリ性下で黄色を呈する。

このように、DPA-CTB系の光反応着色生成物は主としてTPMD-1およびDPAAcである。この他にも着色あるいは無色の生成物が数種類みられるが、いま写真システムとして発色に大いに関与するものはこの2種の主生成物である。なお、このDPA-CTB系と類似した生成物を生じるDPA-CTC系の生成物分析について第3章で述べる。

2.2.2 DPA-CTB系の電荷移動錯体および発色

(1) DPA-CTB溶液系の電荷移動錯体

DPA-CTB溶液系のCT錯体について、連続変化法を用いて調べた。DPAおよびCTBの各モル濃度の和が0.4 mol/Lとなるようにして、そのTHF溶液および塩化ビニル (PVC) / テトラヒドロフラン (THF) 溶液の2種類を調製した。後者のDPA-CTB-PVC/THF溶液はPVC 50 mg / THF 1 mLの濃度である。それぞれの紫外可視吸収スペクトルを光路長1 mmセルによって測定した。

Fig. 2.2 は、DPAとCTBの各モル分率について、そのCT吸収バンドの一部に当たる波長350 nmにおける吸光度をプロットしたものである。DPAとCTBがモル比1:1で吸光度

の最大値をとることから、この系が、1 : 1 CT 錯体を形成することがわかる。また、THF 溶液と PVC/THF 溶液による UV 吸収上の差異はみられない。したがって、両者のいずれを濾紙に含浸させてもスペクトル上の差異はないものとしてよい。

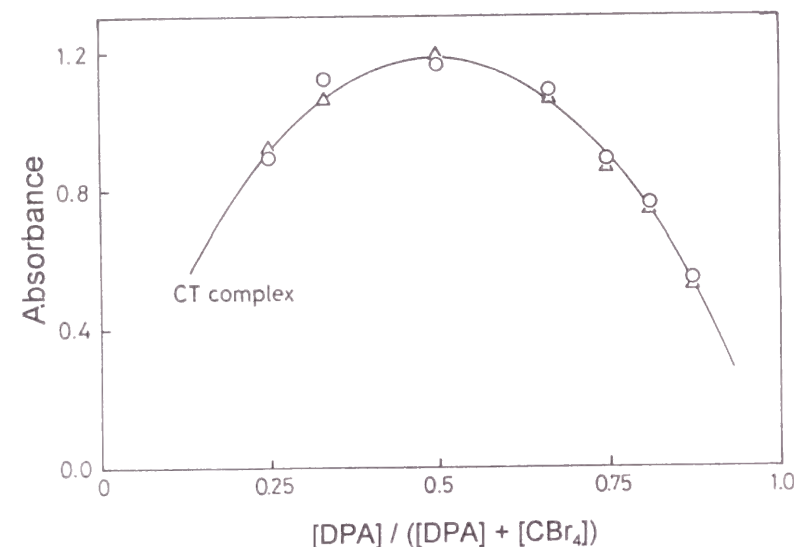


Fig. 2.2. Plot of absorbances by the continuous variation method for DPA-CTB system: $[DPA] + [CBr_4] = 0.4 \text{ mol/L}$; measured at 350 nm with 1-mm cell; solvents, \circ : THF and \triangle : PVC/THF.

(2) DPA-CTB ポリマー系の青色発色効率

前項(1)の試料溶液の中、DPA-CTB/THF 溶液を濾紙に含浸、乾燥させ、パルクの状態にすると、室温でも CTB が昇華しやすく、CT 吸収による黄色が消えて、感光性が失われやすい。一方の DPA-CTB-PVC/THF 溶液に濾紙を浸し、引き上げ、乾燥したものは、CTB が昇華することなく、黄濃度も変化しないので、これをポリマー系試料として用いることにした。なお、CT 吸収による黄濃度が低いと、青色発色も薄くなる。したがって本実験でのポリマー系試料は DPA-CTB を高濃度で含んでいる。また、ポリマー系試料として PVC と濾紙を用いることについて、その影響の有無を生成物の TLC によって事前に検討したところ、DPA-CTB と PVC あるいは濾紙とは相互作用をもつようなことはなく、PVC は単にバインダーとして、濾紙は支持体としての役割を果たすに過ぎないことを確かめた。

このポリマー系試料は CT 錯体の吸収により黄色に着色しており、この吸光度を反射式写真濃度計で青フィルター (Kodak Wratten No. 47B) を通して測定した。しかし、Fig. 2.3a に示すように、DPA と CTB の各モル分率で、黄濃度にほとんど差異がみられなかった。しかし、このポリマー系でも、前項(1)の溶液系と同様に、1 : 1 の CT 錯体が形成されるとみられる。

このポリマー系について、100 W 高圧水銀灯(理工科学)で UV35 フィルターを通して CT 吸収体を励起すると青く着色する。その青濃度を同じく濃度計で赤フィルター(Kodak

Wratten No. 25)を通して測定した結果、Fig. 2.3b - f に示すように、DPA のモル分率が 0.75 前後で最大濃度を示した。このように、DPA の各モル分率で CT 錯体による黄濃度がほぼ一定であるにもかかわらず、CTB に対して DPA 過剰条件下で青色色素が効率よく生成される。これはまた色素 TPMD-1 の生成が CTB 1 分子について DPA 3 分子を必要とするこ ととよく対応している。次の 2.2.3 節で述べるように、ここでも DPAAc は TPMD-1 とほぼ 同じ割合で生成しているが、TPMD-1 の大きな吸光係数による濃い発色で照射試料片は青 くみえる。DPAAc の生成は、DPA2 分子と CTB1 分子を必要とするから、TPMD-1 と DPAAc が主生成物であるこの場合、原料モル比で DPA が CTB より約 3 倍多いとき反応の効率が よいということは妥当であると思われる。

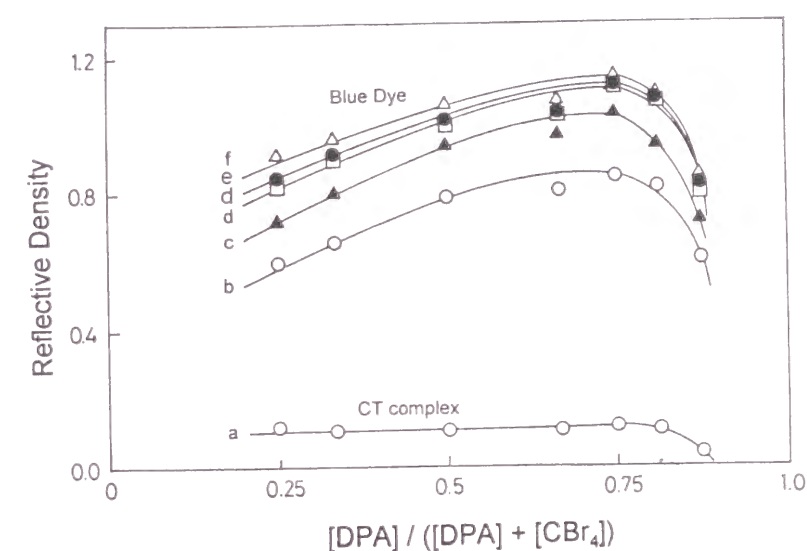


Fig. 2.3. Plot of reflective densities measured by the continuous variation method for DPA-CTB system doped in filter papers. Lower curve (a) is for yellow CT complex of non-irradiated samples and upper curves (b) - (f) are for blue dye of irradiated samples: $[DPA] + [CBr_4] = 0.4 \text{ mol/L}$; irradiated for (b) 10 s, (c) 20 s, (d) 30 s, (e) 45 s and (f) 60 s.

(3) DPA-CTB ポリマー系の吸収スペクトル

DPA と CTB を PVC/THF 溶液に溶解分散させ、これをガラス板上に塗布乾燥した。これを 100 W 高圧水銀灯により、約 300 nm 以上の光を透過するガラス面側から照射した。Fig. 2.4 に照射時間とともに吸光度を増す可視吸収スペクトルを示す。620 nm 付近にピークがある。TPMD-1 の最大吸収波長は 585 nm である¹⁾。我々の吸収スペクトル測定では、TPMD-1/MeOH で 590 nm, DPAAc/MeOH で 514 nm である。したがって 620 nm のピークに TPMD-1 が寄与してしているとみられる。DPAAc の吸光係数は TPMD-1 に比べかなり小さいので、こ

のスペクトルにそれほど影響していないといえる。時間とともにピークが短波長側にシフトしている。また、340–370 nm にかけて CT 錯体による吸収がみられる。

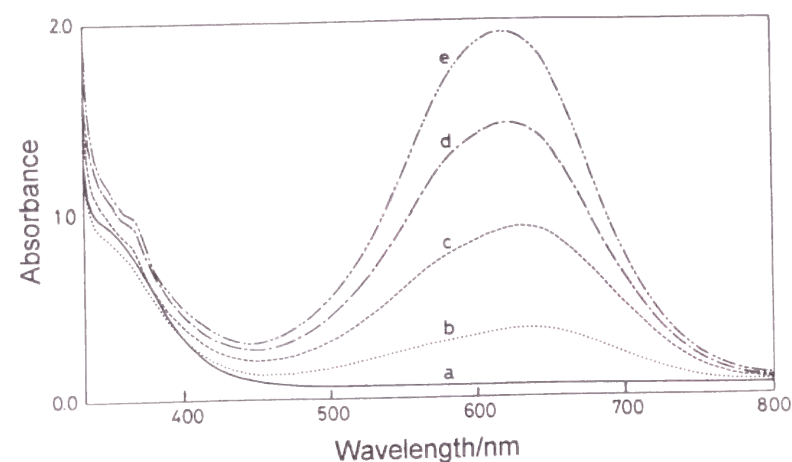


Fig. 2.4. Absorption spectra of the DPA-CTB/PVC film. DPA (3.1 mol/L) and CTB (1.0 mol/L) in PVC film, (a) non-irradiated, irradiated for (b) 10 s, (c) 20 s, (d) 30 s and (e) 40 s.

2.2.3 DPAAc と TPMD-1 の生成比

DPA-CTB 系における反応性、すなわち色素生成効率が、バルク、溶液およびフィルムの各系でどうなるかを知るために、DPAAc と TPMD-1 の生成モル比について検討した。バルクおよび溶液系の試料は、DPA と CTB をモル比 3 : 1 の割合で、パイレックス管中に、そのままバルクで、あるいはメタノールに溶かして仕込み、脱気封管した。また、フィルム系試料は、両者をモル比 3 : 1 で PVC/THF 溶液中に分散し、空气中でガラス板上にフィルム状に塗布乾燥した。

以上の三つの系の試料をパイレックスフィルターを通して 100 W 水銀灯で照射したのち、生成物分析に供した。生成物の分析はカラムクロマトグラフィー、TLC などによる。

Table 2.1 は、バルク、メタノールおよび PVC フィルムの各系で生じた DPAAc と TPMD-1 の重量を実測した結果から、両者の生成モル比 TPMD-1 /DPAAc を示している。

バルク (No. 1) および PVC 中 (No. 3, 4) では、TPMD-1 と DPAAc がほぼ等しく、あるいは前者の方が多く生成している。従来、Sprague らによりポリマーマトリックス系では TPMD-1 が主に生成するとされてきたが、生成物を定量的に分析した結果 DPAAc も効率よく生成していることが明らかとなった。ただし、TPMD-1 は色素として濃く発色するので照射物は青く見える。

Table 2.1. Ratios of [TPMD-1] to [DPAAc] formed in the DPA-CTB system in bulk, solution and polymer matrix.

No.	DPA (mol/L)	CTB (mol/L)	Diluent	TPMD-1/DPAAc
1	5.5	1.8	none	1.0
2	1.9	0.6	MeOH	0.005
3	5.1	1.7	PVC	1.12
4	3.1	1.0	PVC	1.54

一方、溶液 (No. 2) では、DPAAc が圧倒的に多く生成して、TPMD-1 の生成は量的にも僅かであった。したがって、両者の生成モル比はきわめて小さな値となる。溶液試料は照射後、赤紫色であった。

なお、バルクと比べてわかるように PVC フィルム中の DPA と CTB の原料モル濃度はかなり大きくポリマーマトリックスといってもバルクに近い条件にしてある。これはこのように高濃度にししないと CT 濃度が上らず、したがって発色も弱い結果になるからである。同じような条件にするため、メタノール試料 (No. 2) も濃厚な溶液である。なお、バルク、溶液、フィルムと状態が異なるので、実際の生成量そのものについて 3 者間を比較することは意味がうすい。

2.3 考 察

DPA-CTB 系は、基底状態で 1 : 1 の接触型 CT 錯体を形成し、CT 吸収帯のみかけのピークが 335 nm であると報告されている²⁾。本報でも Fig. 2.2 で、溶液系およびポリマー溶液系中で 1 : 1 CT 錯体を形成することが確かめられた。

Sprague らが提唱した DPA-CTB 写真系のスキームは、まず CTB が励起され、光解離して $\cdot\text{CBr}_3$ および $\cdot\text{Br}$ ラジカルがそれぞれ DPA を攻撃することから始まるラジカル連鎖反応である。一方、DPA-CTC 系の光反応初期過程について、exciplex を形成後、 $\text{DPA}^+\text{カチオンラジカル}$ が生じることはよく知られている⁴⁾。我々の DPA/CTC 系についてのナノ秒レーザーフォトリシスでも DPA^+ が観測された⁵⁾。同様に、DPA-CTB 系の場合も、DPA が励起されて CTB と exciplex を形成後、電子移動により、 DPA^+ 、 Br^- 、 $\cdot\text{CBr}_3$ が生じ、後続反応が始まるとみられるが、直接 CTB が励起されて光解離することにより始まる過程も無視できない。このような光反応の初期過程についていまここで論議するに足る材料はない。しかし、2.2.2 節で述べたように、CT 吸収による黄濃度が高いと青発色が強く、低いと青発色しにくいことは、exciplex 経由の反応機構を考える上で後続反応からみた一つの示唆となろう。

本研究の目的の一つは、後続反応で、DPA のパラ位以外の位置で光反応が生じているかをみることであった。その結果、2 個の DPA 分子のそれぞれ N 位およびオルト位が $\cdot\text{CBr}_3$ によって付加されて結ばれる DPA の 2 量体ともいえるべき DPAAc の生成が確認された。

DPAAc は、バルク、溶液およびフィルム系のいずれでも、効率よく生成する。その生成過程は、まず DPA 分子の一つのオルト位に $\bullet\text{CBr}_3$ が付加し、直ちにこれはその分子内の別のオルト位にも付加して DPA が閉環するとともに、さらに別の DPA 分子の *N* 位に付加して DPAAc をつくられる。あるいは、逆に、はじめ DPA 分子の *N* 位に $\bullet\text{CBr}_3$ が付加したものが、別の DPA 分子の二つのオルト位に付加すると考えてもよい。なお、このプロセスで、その第一段階で反応が停止してできるような生成物、たとえば、9(10*H*)-acridone, diphenylcarbamoyl bromide などの生成の可能性については第 3 章の結果が参考となる。

一方、TPMD-1 の生成は、バルクおよびフィルム状態で著しい。定性的であるが DPA-CTB の原料モル濃度が高いと CT 吸収による黄濃度が大きくなり、その結果照射により濃い青色が得られる。黄濃度が低いと青色発色も薄い。このようにバルクやフィルム中で TPMD-1 が生成しやすいのは、DPA と CTB の分子が高濃度で近接していることにあるといえよう。このような条件でなぜ DPA のパラ位の 3 量体まで後続反応がすすみやすいのかについて明確な理由を挙げることは現在のところむずかしい。

TPMD-1 の生成が溶液状態で少ないのは、ここでもパラ位の反応が起こっているとみられるが、DPA の 2 量体などの生成までで終結してしまい、3 量体まで進みにくいと考えられる。2 量体生成物として、4,4'-bis(phenylamino)benzophenone などが考えられる。

Fig. 2.4 のフィルム状態での吸収スペクトルについては、この系の生成物が TPMD-1 や DPAAc の他に多種あって、混合状態にあるので、このスペクトルの解析は容易でない。しかし、スペクトルの最大ピーク 620 nm に対し、TPMD-1 は 590 nm で、しかもこれは大きな吸光係数をもつ色素であるから、このスペクトルに TPMD-1 が大きく影響していることは間違いない。吸収スペクトルが照射量とともに短波長側にわずかにシフトしているのは、後続反応における種々の活性生成物の時間変化による影響とみられる（注：この段階では不明であったが、第 3 章以降で明らかにされる）。

この DPA-CTB 系の光反応の初期および後続過程についてさらに明らかにするには、溶液系およびフィルム系について、着色生成物以外の生成物の種類や収率についても検討していく必要がある。これによってこの系の全体的な反応機構を明らかにすることが期待できる。

2.4 結 論

DPA-CTB 系の光反応の後続過程、特に着色主生成物について検討して、従来いわれてきたトリフェニルメタン型青色色素 TPMD-1 の他に、アクリジン型赤色色素 DPAAc の生成を新たに確認した。DPA-CTB 系は、溶液およびポリマー溶液中で 1 : 1 の電荷移動錯体を形成するが、バルクやフィルム状態での光反応に効果的な原料モル濃度比は、DPA が CTB の約 3 倍である。この系の溶液状態では、DPAAc が効率よく生成するが、TPMD-1 の生成はごくわずかである。一方、バルクまたはフィルム状態では、DPAAc と TPMD-1 がほ

ぼ等しく生成するが、青色発色には TPMD-1 が大きく寄与している。

文 献

- 1) Sprague, R. H.; Fichter, H. L.; Wainer, E. *Photogr. Sci. Eng.*, **1961**, 5, 98.
- 2) 五十里邦弘, 前沢けい子, 吉田弘美, 塚田知道, 日本写真学会誌, **1973**, 36, 12.
- 3) 三輪卓司, 石川敏雄, 日本写真学会誌, **1975**, 38, 360.
- 4) (a) Iwasaki, T.; Sawada, T.; Okuyama, M.; Kamada, H. *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 371.
(b) *Photogr. Sci. Eng.*, **1978**, 22, 312.
- 5) 和田善男, 土田 亮, 山本雅英, 西島安則, 日本印刷学会秋期研究発表会要旨集, **1985**, p. 45.

第 3 章 ジフェニルアミン-四塩化炭素系の光誘起反応

3.1 緒 論

芳香族アミンとハロメタンの光反応は典型的な電子移動系として研究されてきた。aniline, *N,N*-dimethylaniline や diphenylamine (DPA)などの芳香族アミンはイオン化電位が低いので励起状態で電子を放出しやすい。ハロメタンの中でも carbon tetrachloride (CTC)は非極性溶媒として、また強い電子受容体として利用される。

CTC マトリックス中で一連の芳香族アミンを γ 線照射して、アミンのカチオンラジカルの吸収スペクトルが観測された¹⁾。また、芳香族アミン-ハロメタン系のフラッシュまたはレーザーフォトリシスにより、アミンの中間体の過渡吸収スペクトルが観測されている²⁻³⁾。これらの分光学的データから芳香族アミンとハロメタンの光化学は初期過程でエキシプレックスを形成し、アミンからハロメタンに電荷移動する³⁻⁴⁾。このように、電子移動の初期過程が分光学的に研究されている。

しかし、照射を中止した後も光反応はつづく。したがって、生成物分析は反応機構を知る上で重要である。しかし芳香族アミンとハロメタンは反応性が大きく多数の生成物をもたらすので分析は困難である。したがって、これに関する報告も少ない。Latowski と Zelent らは、*N,N*-dimethylaniline^{5a-f)}, *N,N*-dimethyltoluidine⁶⁾, *N*-methyldiphenylamine^{2) 5c)}および aniline^{7a-b)}とハロメタンの光反応を報告し、反応生成物に基づく反応スキームが議論されている。

Sprague らはポリマーフィルム中に DPA と CTB をドープした系について、紫外光照射により triphenylmethane dye (TPMD-1)が生成することを報告した⁸⁾。そこでは TPMD-1 生成の機構がラジカル連鎖反応で説明された。その後多くの DPA と CTB または CTC の光反応に関する報告がドナー-アクセプターの観点からなされた^{3) 9-10)}。最近、Budyka らは DPA-CTB 系における TPMD-1 生成はイオンの機構に基づく^{と報告して、}後続反応の速度定数を決定した¹¹⁾。

しかし、DPA は *N*-, *o*-, *p*- および *m*-位の四つの反応部位をもつので、DPA-CTB/CTC 系の光反応では TPMD-1 に加え、多数の生成物が生じる。前章では、DPA と CTB をフィルム中にドープした系で 9-diphenylaminoacridine が TPMD-1 と同程度に生じることを報告し

た¹²⁾。しかし、その他の生成物についてはまだ同定していない。DPA と CTC または CTB の光反応で生じる化学種を確認することは重要かつ必要なことである。本章では、CTC 溶液中 DPA の光反応による生成物分析の結果を報告し、反応スキームを提唱する。

3.2 実験

生成物分析 DPA (和光純薬)はそのまま使用した。CTC(和光純薬)は通常の方法で蒸留した。100 W 高圧水銀灯を備えた Pyrex 製内部照射型光反応装置(理工科学製)を用いた。DPA の CTC (1×10^{-2} mol/dm³)溶液を窒素気流下で 30 分間照射した。照射後、水あるいは MeOH を反応溶液に添加した。溶媒を減圧エバポレータで溜去し、残留分をカラムクロマトグラフィ(Merck, silica gel 60)でヘキサン、酢酸エチルおよび MeOH の選択使用で分析した。生成物の種類が多いので、カラムクロマトグラフィの分離は十分でなく、溶出液にはいくつかの成分が混ざっていた。そこで各成分をさらに薄層クロマトグラフィ(TLC)または高速液体クロマトグラフィ(HPLC)により分離した。TLC は Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 を用いた。HPLC は JASCO Tri-Rotar-V にシリカゲルカラム(Megapak SIL)を装着し、展開液として hexane-ethyl acetate (1000 : 1 v/v)を用いた。生成物 hexachloroethane を検出するのにガスクロマトグラフ(Shimadzu, 6A)を用いた。各生成物は IR (Hitachi model 260-30), NMR (JEOL FX-90Q (90 MHz) および GX-400 (400 MHz)), 元素分析および質量分析により同定した。

3.3 結果

DPA/CTC の光反応物を TLC 上で観察すると、25 種類以上の生成物が重なり合って展開されている。TLC の中間部および下部の生成物を分析同定した。TLC の上部の生成物は複雑かつ不安定なため分析が困難であった。

Fig. 3.1 と Table 3.1 に主生成物を示す。各生成物の収率は分取した全重量から求めた。ただし、hexachloroethane (1)はガスクロマトグラフで検出しただけである。また、Table 3.2 に各生成物の TLC での retention factor (R_f)を示す。

diphenylcarbamoyl chloride (2), 9(10H)-acridone (6), 2-(diphenylcarbamoyl)diphenylamine (7), 4-(diphenylcarbamoyl)diphenylamine (8) および 4,4'-bis(phenylamino)benzophenone (9) はケトン基を含んでいる。これらの $>C=O$ 基は当初 $=CCl_2$ 基であったものが、系中に存在した水によって変換されたものである。光照射後、水を添加することでこのケトン化合物は増加するとみられる。同様に、2-(methoxycarbonyl)diphenylamine (3) と 4-(methoxycarbonyl)diphenylamine (4) は DPA の 2-または 3-位の $=CCl_2$ 基が反応後添加した MeOH と反応して $-COOCH_3$ 基に変換したものである。4 の収率は 3 より大きい。acridine (5)は痕跡程度の生成である。しかし、9(10H)-acridone (6)は多量に生成している。9-

diphenylaminoacridine (10) はこの系の主生成物である。また、4,4',4'-tri(anilino)triphenylmethane chloride (11)の収率はかなり高い。加えて、芳香族アミンとハロメタンの光反応では塩化水素が生じる^{2),5c)}。Table 3.2 に各生成物の TLC 上における R_f 値を示した。

Table 3.1. Main photoproducts of DPA in CTC and their yields.

Compounds	Yields	
	(1)H ₂ O	(2)MeOH
Hexachloroethane (1)		
Diphenylcarbamoyl chloride (2)	b	b
2-(Methoxycarbonyl)diphenylamine (3)		c
4-(Methoxycarbonyl)diphenylamine (4)		b
Acridine (5)	c	c
9(10H)-Acridone (6)	a	a
2-(Diphenylcarbamoyl)diphenylamine (7)	a	a
4-(Diphenylcarbamoyl)diphenylamine (8)	a	a
4,4'-Bis(phenylamino)benzophenone (9)	b	b
9-Diphenylaminoacridine (10)	a	a
4,4',4''-Tri(anilino)triphenylmethane Chloride (11)	b	a

DPA in CCl₄ (5×10^{-2} mol/dm³), irradiated for 3 h, then (1) water, or (2) MeOH was added. Yield, a: 1.0 – 3.0 %, b: 0.1 – 1.0 %, and c: below 0.1 %.

Table 3.2. R_f Values of photoproducts of DPA in CTC system on TLC.

Compounds	R_f	
	(1)	(2)
Diphenylamine	0.61	
2-(Carbomethoxy)diphenylamine (3)	0.57	
Diphenylcarbamoyl chloride(2)	0.49	0.78
2-(Diphenylcarbamoyl)diphenylamine (7)	0.21	0.69
4-(Carbomethoxy)diphenylamine (4)	0.15	0.59
4-(Diphenylcarbamoyl)diphenylamine (8)		0.26
9-Diphenylaminoacridine (10)		0.25
4,4'-Bis(phenylamino)benzophenone (9)		0.24
Acridine (5)		0.14
9(10H)-Acridone (6)		0.11
4,4',4''-Tri(anilino)triphenylmethane Chloride (11)		0.02

Silica gel, eluted with (1) CH₂Cl₂ (100), and (2) CH₂Cl₂ (99) : MeOH (1).

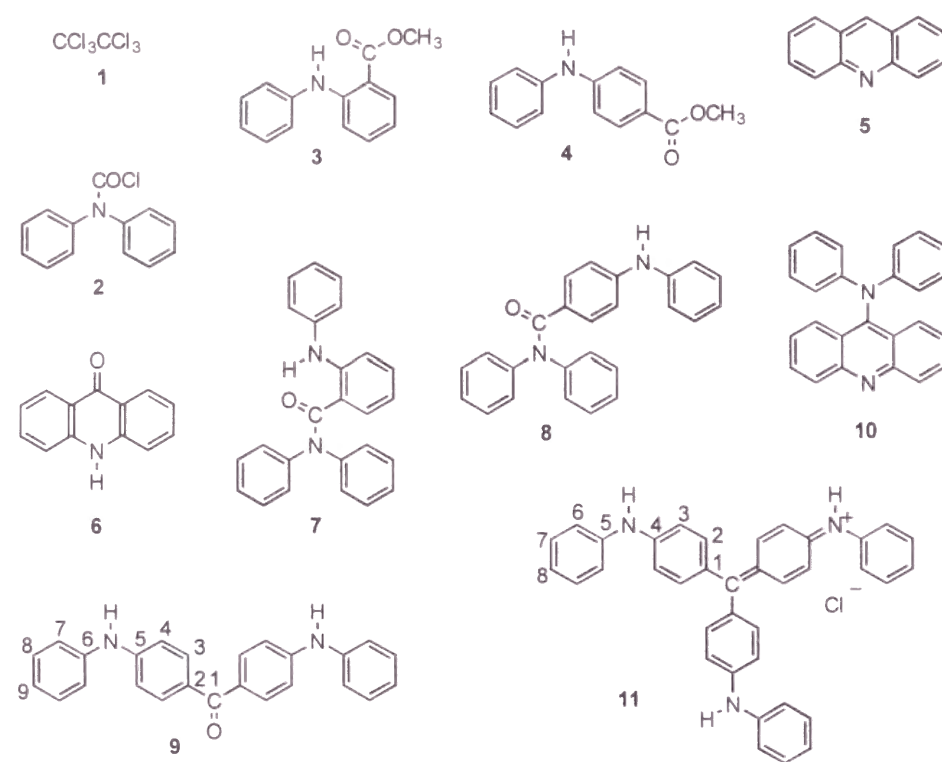
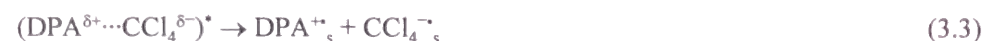


Fig. 3.1. Photoproducts in the DPA/CTC system.

3.4 考察

3.4.1 初期過程

MeCN 溶媒中 DPA と CTC との光誘起反応は次のように記述できる。DPA は光子を吸収して一重項状態 $^1\text{DPA}^*$ へ励起される。 $^1\text{DPA}^*$ は CTC と出会い衝突 CT 錯体(encounter CT complex)を形成して、その結果、 $\text{DPA}^{+\bullet}$ と $\text{CCl}_4^{\bullet-}$ とに電荷分離する。 $\text{DPA}^{+\bullet}$ と $\text{CCl}_4^{\bullet-}$ は極性溶媒である MeCN によって溶媒和される。(式(3.1) – (3.3))



ここで、 $(\text{DPA}^{\delta+} \cdots \text{CCl}_4^{\delta-})^*$ は encounter charge transfer complex, $\text{DPA}^{+\bullet}$ は溶媒和した DPA カチオンラジカル, $\text{CCl}_4^{\bullet-}$ は溶媒和した CTC アニオンラジカルである。

一方, CTC 中 DPA の光誘起反応は次のように記述できる。たとえば 308 nm のエキシマーレーザーパルス光で励起すると式(3.2)のように encounter CT 錯体を生じる。しかし, 非極性の CTC 溶媒中では溶媒和が十分でなく, フリーのイオンラジカルをつくれない。溶

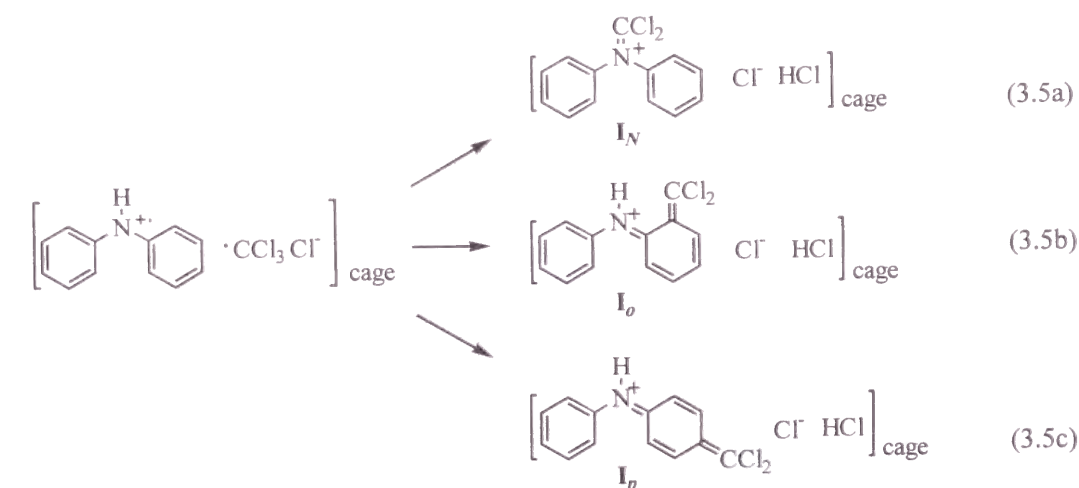
媒かごの中で錯体は電子移動を引き起こし, $\text{CCl}_4^{\bullet-}$ は $\bullet\text{CCl}_3$ と Cl^- に分解する (式(3.4))。



ここで $\bullet\text{CCl}_3$ は trichloromethane ラジカル, Cl^- は塩素アニオンである。溶媒かご内でこれらの中間体が再結合して, 後続反応が始まる。

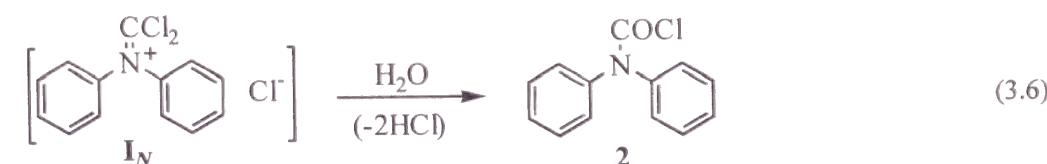
3.4.2 一次反応中間体および生成物の生成

初期物理過程に引き続いて, $\text{DPA}^{+\bullet}$, $\bullet\text{CCl}_3$ と Cl^- の再結合が溶媒かご内で生じる。 $\bullet\text{CCl}_3$ は $\text{DPA}^{+\bullet}$ カチオンラジカルの *N*-, *o*-または *p*-位を攻撃して, 三種類のイオン性反応中間体, すなわち dichloromethylenediphenylammonium chloride (I_N), 2-(dichloromethylene)diphenylammonium chloride (I_o) および 4-(dichloromethylene)diphenylammonium chloride (I_p) をそれぞれ生じる (式(3.5a) – (3.5c))。



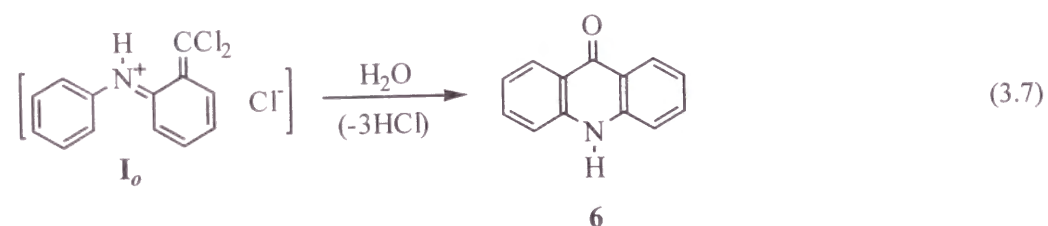
これらの中間体は不安定で生成物分析で単離することはむずかしい。吸収スペクトルにより, Budyka らは 330 – 400 nm の吸収を I_p に帰属した¹¹⁾。我々は MDPA-CTB 系で, MDPA の *p*-位が CBr_2 基で置換された I_p 類似体の吸収を 320 nm と帰属した¹³⁾。しかし, I_N と I_o の吸収スペクトルは得られていない。 I_N , I_o と I_p の存在は後述のように関連する生成物の生成により確認できる。

中間体 I_N は H_2O (この H_2O は照射後添加されたもの, あるいは系中に最初から存在していたもの) と反応して, diphenylcarbamoyl chloride **2** を生じる (式(3.6))。

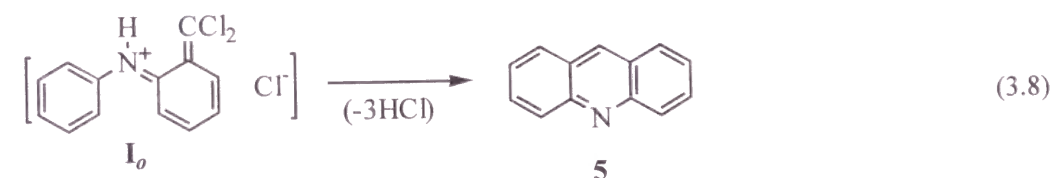


2 は安定な化合物であり、後続反応を引き起こさない。2 の生成は、中間体 I_N が存在することを立証している。

中間体 I_o は H_2O と反応して 9(10*H*)-acridone (6) になる (式(3.7))。

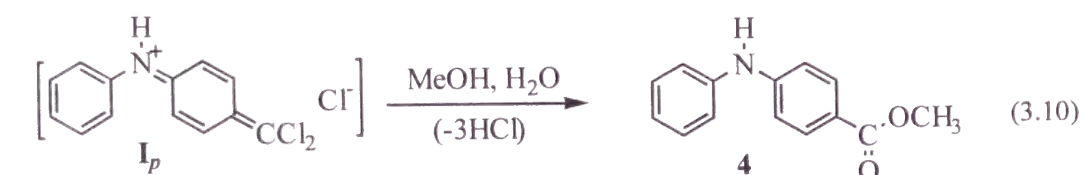
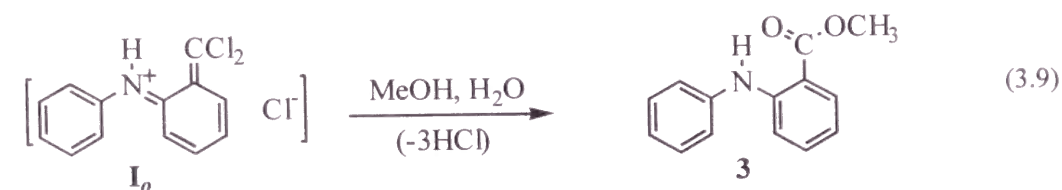


また、 I_o はみずから閉環して acridine (5) となる (式(3.8))。



6 の収率は 5 よりかなり大きく、活性な I_o が水の添加まで生きていることを証明している。6 と 5 の生成により、 I_o の存在が証明される。

I_o と I_p がそれぞれ光照射後添加された MeOH と反応することにより 2-(methoxycarbonyl)diphenylamine (3) と 4-(methoxycarbonyl)diphenylamine (4) が生じる (methanolysis) (式(3.9) – (3.10))。



3 と 4 の生成により、中間体 I_o と I_p が照射後も長い寿命を保って、MeOH と反応したことがわかる。

これらの結果は 2, 6 および後述の 7, 8, 9 の DPA 二量体ケトン化合物が反応後添加され

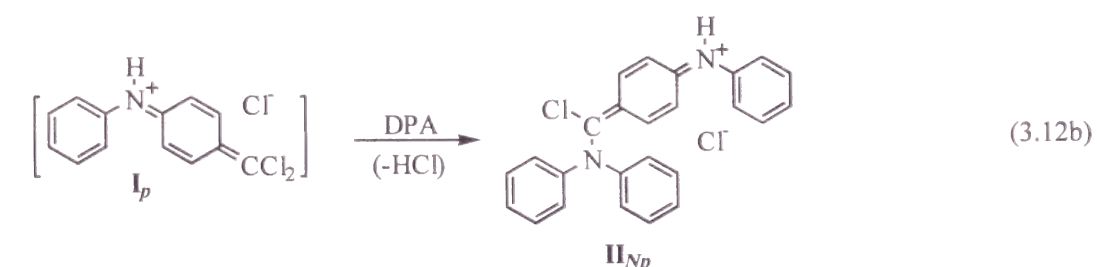
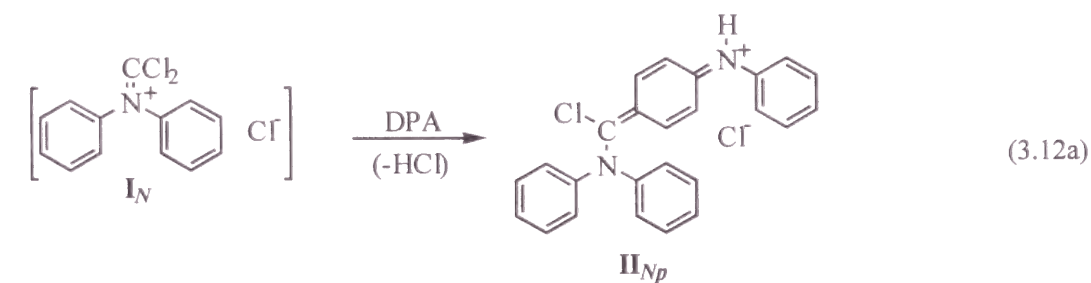
た水と反応して生じたことを示している。ここでは DPA の *o*-または *p*-位に -COCl 基が置換した中間体を見出すことはできなかった。しかし、3 と 4 の存在により、 I_o と I_p が生じていて、次項で述べる DPA 二量体の前駆体となっていることを示唆している。

また、二個の $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルが再結合により hexachloroethane (1) (式(3.11)) も生成していることが確認された。

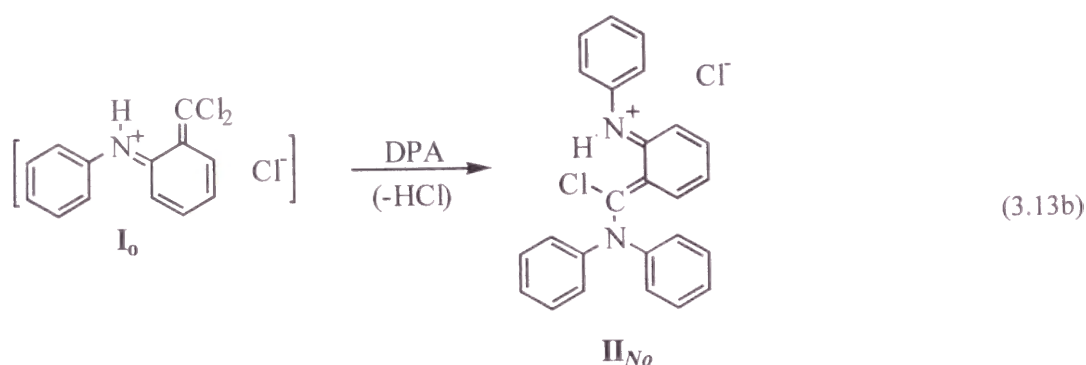
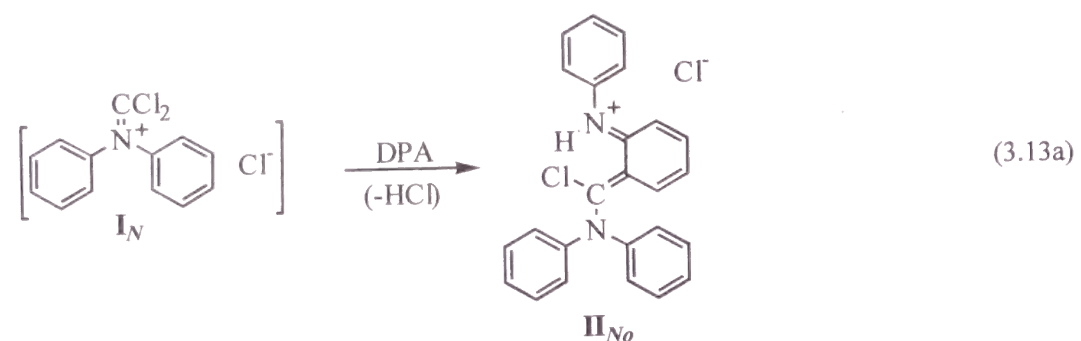


3.4.3 二次反応中間体と DPA 二量体の生成

さらに、中間体 I_N , I_o および I_p は別の DPA と反応して、DPA の二量体である中間体を生じる。すなわち、 I_N は別の DPA の *p*-位と反応して、ひとつの DPA の *N*-位と別の DPA の *p*-位が =CCl- で結ばれた DPA 二量体である中間体 II_{Np} を生じる (式(3.12a))。また、 I_p は別の DPA の *N*-位と反応して II_{Np} を生じる (式(3.12b))。 II_{Np} の生成には二つの反応経路がある。



I_N は別の DPA の *o*-位と反応して中間体 II_{No} を生じる (式(3.13a))。また、 I_o は別の DPA の *N*-位と反応して中間体 II_{No} を生じる (式(3.13b))。このように II_{No} 生成には二つの経路がある。

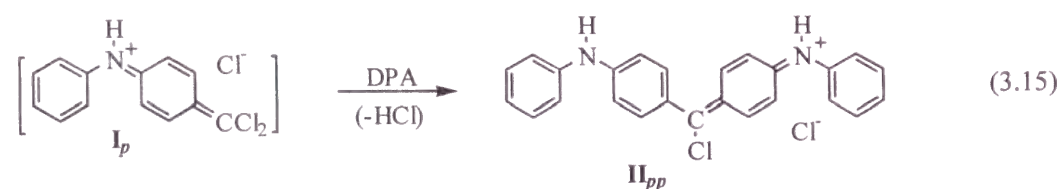


さらに **II_{No}** は 9-diphenylaminoacridine **10** をもたらす (式(3.14)) .

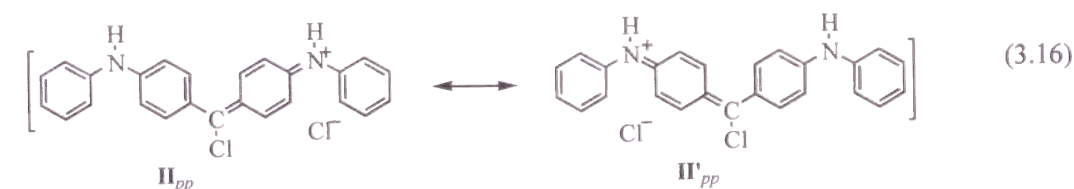


10 の収率はこの反応系でかなり大きい. DPA-CTB/フィルムドーブ系で, **10** の収率は TPMD **11** と同じくらいであった¹²⁾.

同様に, **I_p** は別の DPA と反応して **II_{pp}** をもたらす (式(3.15)) .

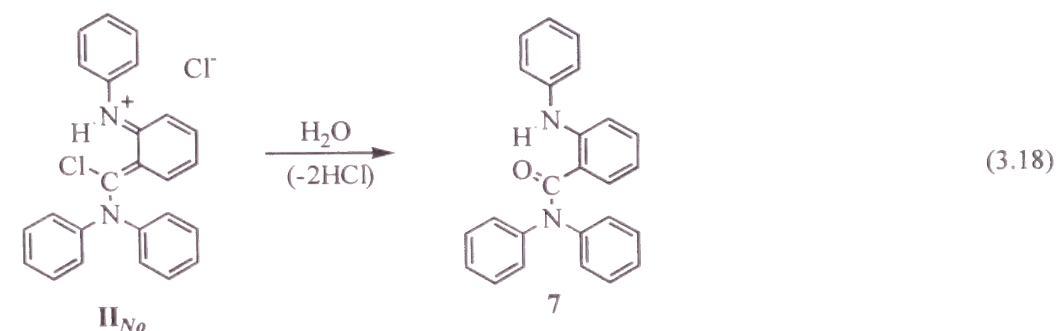
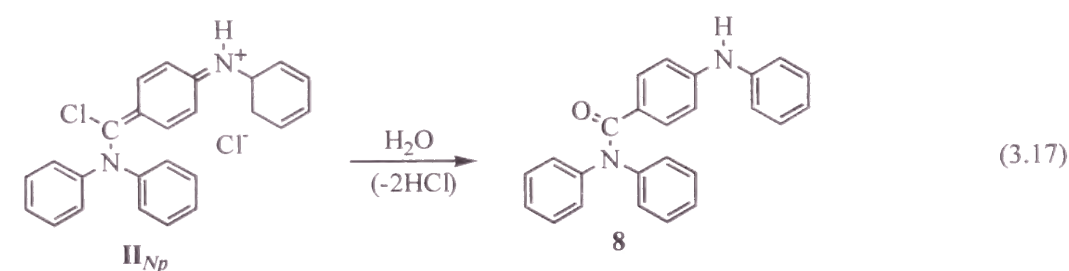


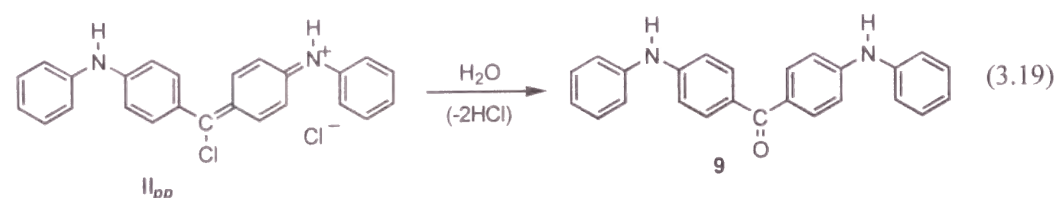
II_{pp} は *N'* から *N* 原子まで長い π 共役系をもち, 次のような共鳴構造をもつ (式(3.16)) .



中心炭素は methine 基であり, sp^2 構造である¹⁴⁾. 二個の窒素原子の間に正電荷が非局在化している. 長い π 系は 650 nm の吸収を示す¹¹⁾. 第 4 章で述べるように, MDPA-CTB 系で, 同様の MDPA 二量体 4,4'-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylamino)diphenylbromomethane bromide (**A**) の吸収は 650 – 660 nm である¹³⁾. **A** は低温で安定で, 室温で不安定である. 水の存在下で **A** はケトン化合物に変わる.

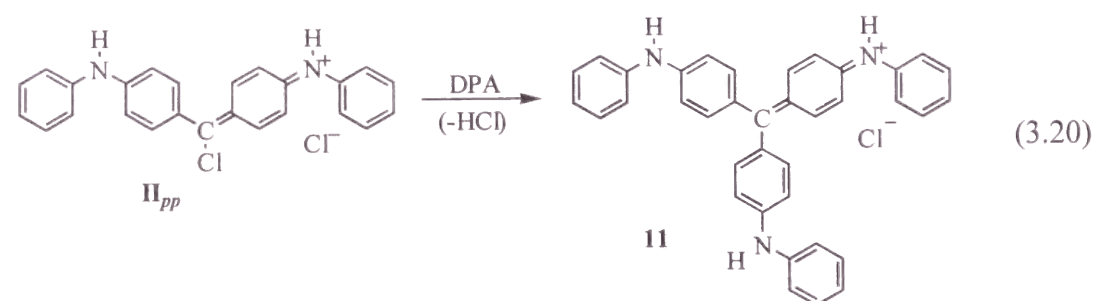
さらに, **II_{Np}** は水と反応して 4-(diphenylcarbamoyl)diphenylamine **8** を生じる. 同様に, **II_{No}** と **II_{pp}** は水と反応してそれぞれ 2-(diphenylcarbamoyl)diphenylamine **7** と 4,4'-bis(phenylamino)benzophenone **9** を生成する (式(3.17-3.19)). **8** の収率は **7** および **9** よりかなり大きい (Table 3.1). これらの二量体ケトン類が生じていることから, それぞれ相当する中間体 **II_{Np}**, **II_{No}** および **II_{pp}** が存在していることが証明できる.





3.4.4 TPMD の生成

最後に、 II_{pp} は別の DPA と後続反応により TPMD-1 **11** を生じる (式(3.20))。



このように、**11** は I_p と II_{pp} を段階的に経て生成する。

第 4 章で述べるように、LatowskiらはMDPA-CTC系の生成物分析で、*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenyl-4,4'-diaminodiphenylmethane、*N*-methyl-*N,N'*-diphenyl-4,4'-diaminodiphenylmethane および 4,4'-(4-*N*-methyl-*N*-phenylaminobenzyl)-*N*-methyldiphenylamineを見出している。彼らはこれらの生成物の-CH₂-基はMDPAの*N*-CH₃基からきていると結論した^{2),5c)}。また、Latowskiらは*N,N*-dimethylaniline (DMA)-CTC系において、Crystal Violetの生成を認め、その中心炭素原子はDMAのCH₃基から生じていると報告している^{5b)}。

しかし、本研究で我々は二つの芳香環が-CO-で結ばれたいくつかのケトン化合物を見出した。これまで述べてきたように DPA と CTC は反応するし、生成したケトン化合物や TPMD の中心炭素が CTC からのものであることは明らかである。

ここで得られた結果は第 2 章の DPA-CTB/フィルム系の機構を考察するのに役立つ。なぜなら、ここでみられた **11** (その対イオンは Br⁻)、**10**、**6**、**8** および **9** が同様に生成しているからである¹⁵⁾。以上の結果から、DPA-ハロメタン系の光反応機構を明らかにすることができた。

3.5 分析データ

同定した光反応生成物は次のとおりである。

Hexachloroethane (**1**): 生成はガスクロマトグラフィで検出した。各分析データは試薬と

一致した。

Diphenylcarbamoyl chloride (**2**): 各分析データは試薬と一致した。

2-(*Methoxycarbonyl*)diphenylamine (**3**): ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ = 3.83 (s, 3H, CH₃), 6.60 – 6.80 (m, 1H), 6.90 – 7.44 (m, 7H, arom), 7.80 – 8.02 (m, 1H), and 9.46 (b, 1H, N–H); MS (70 eV) (mol wt for C₁₄H₁₃O₂N = 227.26), *m/z* (rel. intensity) 227 (M⁺; 84), 195 (100), and 167 (39).

4-(*Methoxycarbonyl*)diphenylamine (**4**): mp 118 – 119 °C, white crystal; IR (KBr) 3360 (vs, N–H), and 1695 (vs, C=O); ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ = 3.82 (s, 3H, CH₃), 6.22 (b, 1H, N–H), 6.88 – 7.45 (m, 7H, arom), and 7.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, arom); MS (70 eV) (mol wt for C₁₄H₁₃O₂N = 227.26), *m/z* (rel. intensity) 227 (M⁺; 100), 196 (72), 167 (33), 98 (6), and 77 (7).

Acridine (**5**): 各分析データは試薬と一致した。

9-(10*H*)-acridone (**6**): 各分析データは試薬と一致した。

2-(*Diphenylcarbamoyl*)diphenylamine (**7**): mp 113 – 114 °C; IR (KBr) 3315 (m, N–H), 1645 (vs, C=O); ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ = 6.42 – 6.65 (m, 1H), 6.8 – 7.6 (m, 18H, arom), and 7.74 (b, 1H, N–H); MS (70 eV) (mol wt for C₂₅H₂₀N₂O = 364.44), *m/z* (rel. intensity) 364 (M⁺; 6), 196 (100), 166 (72), and 77 (18).

4-(*Diphenylcarbamoyl*)diphenylamine (**8**): mp 174 – 176 °C; IR (KBr) 3335 (vs, N–H), 1640 (vs, C=O); ¹H NMR (CD₂Cl₂) δ = 6.15 (b, 1H, N–H), and 6.6 – 7.5 (m, 19H, arom); MS (70e V) (mol wt for C₂₅H₂₀O₁N₂ = 364.44), *m/z* (rel. intensity) 364 (M⁺; 10), 196 (100), 167 (25), and 77 (4).

4,4'-*Bis*(phenylamino)benzophenone (**9**): mp 183 – 184 °C (Lit. 181 – 183 °C¹⁶⁾); IR (KBr) 3400, 3310 (vs, N–H), 1585 (vs, C=O); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6.23 (b, 2 H, N–H), 7.05 (m, 6H, arom), 7.21 (d, 4H, arom), 7.34 (t, 4H, arom), and 7.72 (d, 4H, arom). ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 30 °C) δ / ppm, (1) 193.6, (2) 129.8, (3) 132.4, (4) 114.9, (5) 147.9, (6) 141.6, (7) 1205, (8) 130.1, (9) 123.2 (For position numbers, see Fig. 3.1).

9-*Diphenylamino*acridine (**10**): 分析データは第 2 章に記した¹²⁾。

4,4',4''-*Tri*(anilino)triphenylmethane chloride (TPMD-1) (**11**): IR (KBr) 3450 (b, N–H), 1580 (vs), 1500, 1350 (b), 1300, 1170 (vs); ¹³C NMR (DMSO, 100 °C) δ / ppm, (1) 128.3, (2) 139.4, (3) 114.4, (4) 152.6, (5) 138.7, (6) 121.6, (7) 128.9, (8) 124.2 (For position numbers, see Fig. 3.1). TPMD-1 の別途合成：帰属のため TPMD-1 を別途合成した。Para Rosaniline (2 g) を benzoic acid (200 mg) と共に aniline (50 mL) 中で 220 °C で 5 h 加熱して TPMD-1 を得た¹⁷⁾。分取再結晶した生成物 **11** の ¹³C NMR スペクトルは合成した TPMD-1 のそれと一致した。

3.6 結論

非極性の CTC 中で DPA は光励起により両者間で電子移動を生じ、引き続いてラジカルおよびイオン種による後続反応を引き起こす。そこでは 25 種類以上の生成物がみられた。その主なる生成物について分取同定した。DPA の *p*-位だけでなく、*o*-や *N*-位も CTC と反

応して、一次中間体および生成物を生じる。DPA の *p*-, *o*- または *N*-位に=CCl₂ が置換したカチオン中間体は、非常に反応活性であり、二個の DPA の各 *p*-, *o*-または *N*-位どうしが結ばれた二量体カチオン中間体を生じる。これらの中間体がさまざまな二次生成物を生成する。二量体カチオン中間体の一つはさらに DPA と反応して TPMD をもたらす。

文 献

- 1) Shida, T.; Hamill, W. H. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2369.
- 2) Wyrzykowska, K.; Grodowski, M.; Weiss, K.; Latowski, T. *Photochem. Photobio.* **1978**, *38*, 311.
- 3) (a) Iwasaki, T.; Sawada, T.; Okuyama, M.; Kamada, H. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 371. (b) *Photogr. Sci. Eng.* **1978**, *22*, 312.
- 4) Shimamori, H.; Musasa, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5343.
- 5) (a) Latowski, T.; Sikorska, E. *Roczniki Chem.* **1968**, *42*, 1063. (b) Latowski, T.; Zelent, B. *ibid.* **1974**, *48*, 831. (c) Latowski, T.; Wyrzykowska, K. *ibid.* **1975**, *49*, 833. (d) Latowski, T.; Przytarska, M.; Zelent, B. *ibid.* **1977**, *51*, 995. (e) Latowski, T.; Zelent, B. *ibid.* **1977**, *51*, 1405. (f) Latowski, T.; Zelent, B. *ibid.* **1977**, *51*, 1709.
- 6) Latowski, T.; Zelent, B. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3559.
- 7) (a) Boszczyk, W.; Latowsky, T. *Z. Naturforsch.* **1989**, *44B*, 1585. (b) Boszczyk, W.; Latowsky, T. *ibid.* **1989**, *44B*, 1589.
- 8) Sprague, R. H.; Fichter, H. L.; Wainer, E. *Photogr. Sci. Eng.* **1961**, *5*, 98.
- 9) 五十里邦弘, 前沢けい子, 吉田弘美, 塚田知道, 日本写真学会誌, **1973**, *36*, 12.
- 10) 三輪卓司, 石川敏雄, 日本写真学会誌, **1975**, *38*, 360.
- 11) Budyka, M. F.; Stunjas, M. G.; Lauhina, O. D.; Alfimov, M. V. *J. Photogr. Sci.* **1990**, *38*, 44.
- 12) 和田善男, 後藤哲哉, 山本雅英, 西島安則, 日本印刷学会論文集, **1986**, *24*, 49.
- 13) 和田善男, 杉浦英晃, 大原雅史, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 高分子論文集, **1997**, *54*, 552.
- 14) Zollinger, H. *Color Chemistry*, VCH, **1987**, p 59.
- 15) 和田善男, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 光化学討論会講演要旨集, **1990**, p 439.
- 16) Evans, N. A. *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 409.
- 17) *Colour Index*, 3rd ed. **1971**, *4*, 4402.

第 4 章 *N*-メチルジフェニルアミン-四臭化炭素系の光反応機構と生成物の分光的性質

4.1 緒 言

Spragueらによってジフェニルアミン (DPA)と四臭化炭素(CTB)をポリマーフィルム中にドーブした系 (DPA-CTB/film) が画像材料として報告された¹⁾。紫外光照射によりフィルム中にトリフェニルメタン型色素(TPMD)の一種である青色の 4,4',4''-tri(anilino)triphenylmethane bromide (TPMD-1, Fig. 4.1)が生成する(この色素の対イオンがCl⁻のとき、これはC.I. Solvent Blue 23に相当する²⁾)。この系は光照射により即座に色素を生成するという点が一つの魅力であり、また、非銀塩感光材料の中でも高感度に属することで知られている。しかし、今日この系をそのまま画像材料として利用するには、CTBの昇華性、DPAの結晶化、HBrの発生、DPAやCTBの毒性など問題が多い。

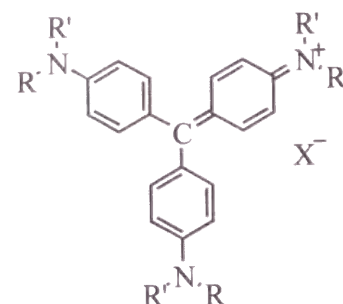
この系を高分子系に適用すれば、これらの問題点を克服でき、かつ発色を伴う光架橋材料となる可能性がある。本研究の目的はDPA基をもつポリマーとCTBとの混合系の光反応を検討して、発色を伴う光架橋反応に基づく新たな高分子画像材料の展開を図ることである。本章ではその第一段階として低分子モデル系となる*N*-メチルジフェニルアミン-四臭化炭素(MDPA-CTB)系の光反応機構を明らかにする。

DPA-CTB系におけるTPMD-1の生成機構をSpragueらは終始フリーラジカル反応によって説明した。しかしDPA-ハロメタン系は典型的なドナー-アクセプター系である。その後、電荷移動(CT)錯体の観点からこれらの系の光反応機構が論議されてきた^{3),4),5)}。

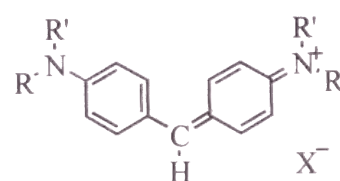
LatowskiとZelentらの一派は、*N,N*-ジメチルアニリン(DMA)-ハロメタン(CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄)系の光反応を詳細に検討した⁶⁾。また、MDPA⁷⁾, DPA⁸⁾, *N,N*-ジメチルトルイジン(DMT)⁹⁾, カルバゾール(Cz)¹⁰⁾などとハロメタンとの光反応を報告している。これらの結果については4.3.2節で言及する。

我々はDPA-CTB系の光反応生成物分析を行い、分子内環化生成物9-diphenyl-aminoacridine がトリフェニルメタン色素 TPMD-1と同じ位の収率で生じることを見出した¹¹⁾。DPAのパラ位だけでなく、オルト位や*N*位の反応性も考慮しなければ

ならないと主張した。



R	R'	
Me	Me	Crystal Violet
Ph	H	4,4',4''-Tri(anilino)triphenylmethane bromide (TPMD-1)
Ph	Me	4,4',4''-(<i>N,N,N'</i> -Trimethyl- <i>N,N,N'</i> -triphenyl-amino)triphenylmethane bromide (TPMD-2)



R	R'	
Me	Me	Michler's hydrol
Ph	Me	4,4'-(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -diphenylamino)-diphenylmethane hydrol (II')

Fig. 4.1. Structures of triphenylmethane dyes and their intermediates.

Budyka らは DPA-CTB 系の TPMD-1 の生成経路を次のように提唱した¹²⁾。まず DPA の一方の芳香環のパラ位に $=CBr_2$ が置換して Dye 1 が生じる。Dye 1 は第 2 の DPA と反応してそれらのパラ位どうしが $-CBr=$ で結ばれた Dye 2 を生じる。さらに、Dye 2 は第 3 の DPA と反応して Dye 3, すなわち TPMD-1 を生成する。この機構に基づき、各反応段階の平衡定数を求めた。

この機構は Latowski らの Cz/四塩化炭素(CTC)系¹⁰⁾や我々の DPA/CTC 系¹³⁾の生成物分析結果に基づく機構からも妥当なものである。ただし、TPMD-1 生成はこの系の光反応後続過程の一部に過ぎない。

本章で扱う MDPA-CTB 系も MDPA の三量体である 4,4',4''-(*N,N,N'*-trimethyl-

N,N,N'-triphenylamino)triphenylmethane bromide (TPMD-2, Fig. 4.1)を生じ、その機構も上記と基本的に同じとみられる。しかし、*N* 位がメチル(Me)基で置換されているので、生成物の種類は DPA 系に比べてかなり減少するはずである。一方、オルト位の反応性はそのまま残されている。ここでは、MDPA-CTB の溶液系およびドープフィルム系の生成物分析および吸収スペクトルを検討して、反応機構を考察するとともに、発色成分の分光的性質を明らかにする。

4.2 実験方法

4.2.1 MDPA-CTB 系の光反応生成物分析

光反応機構を明らかにするため、MDPA-CTB/Bz 溶液系と MDPA-CTB/PMMA 濾紙系について生成物分析を行なった。両系とも基底状態で CT 錯体を形成するような高い濃度である。両系の照射光源として、水冷式 100 W 高圧水銀灯(Hg 灯)(理工科学産業, UVL-100P 型)を用いた。その有効波長は主に 313, 366 nm などの輝線である。MDPA の吸収ピークは 295 nm であり、一方、高濃度 MDPA-CTB 溶液系およびドープフィルム系の CT 吸収は 360 nm 付近にみられる。しかし、この CT 錯体は MDPA-CTB 濃度を大きくしないと形成せず、MDPA もこの波長域で吸収をもつため、CT 錯体だけを選択励起することはできない。また、薄層クロマトグラフ(TLC)で観察すると、MDPA 励起と CT 励起(正確には MDPA + CT 錯体励起)とで生成物の種類に差はみられない。これらの理由から、ここでは Hg 灯を Pyrex フィルターに通すだけで、その波長依存性については特に考慮しなかった。MDPA(東京化成)、CTB(同)、 CH_2Cl_2 、ベンゼン(Bz)などの試薬、溶媒は常法により精製した。

a) MDPA-CTB/Bz 溶液系: 上記 Hg 灯を備えた内部照射型光化学反応装置を用い、MDPA-CTB/Bz 溶液(各 1.0×10^{-1} mol/L)を窒素気流下で 3 h 照射した。照射直後これに水を添加攪拌して、なるべく反応中間体に水を作用させるようにした。Bz 層溶液から溶媒を溜去して、残留物をカラムクロマトグラフ(シリカゲル、展開溶媒としてヘキサン、酢酸エチル、 CH_2Cl_2 、メタノール(MeOH)を選択使用)に繰返しかけ、主な生成物を分取精製した。

b) MDPA-CTB/PMMA 濾紙系: MDPA 5 g, CTB 9.1 g, ポリメチルメタクリレート(PMMA) 8.2 g (モル比 1 : 1 : 3, PMMAはモノマー換算)をBz 175 mLに溶解し、これを多量の濾紙(Advantec Toyo, No. 2)に含浸塗布してBzを蒸発させた。この濾紙を2枚のガラス板の間に挟み、上記のHg灯を用いて、10 cmの距離で5 min照射して着色させた。生成物をMeOH, Bzで順次抽出した。これらをカラムクロマトグラフにかけ、主に色素成分を分取した。

生成物の帰属は、NMR (JOEL日本電子, 400 MHz), FT-IR(堀場, FT-200型), MASS, 元素分析によった。

4.2.2 吸収スペクトルの測定

(1) MDPA-CTB/CH₂Cl₂溶液試料の調製

MDPA-CTB系の光照射による吸収スペクトルの変化を観察した。主に1 mm石英セルを用いて、MDPA-CTB/CH₂Cl₂ (各5 × 10⁻³ mol/L) 溶液を脱気封管した。この溶液濃度ではCT吸収はみられない。なお、溶媒としてCH₂Cl₂を用いたが、4.3.3節で述べるようにCH₂Cl₂の電子受容性は弱いので、この実験条件でMDPAとCH₂Cl₂とが反応して生成物を生じることはなかった。

(2) MDPA-CTB/PMMAフィルム試料の調製

MDPAとCTBをPMMAフィルムにドーブした試料(MDPA-CTB/PMMA)を大気中と脱気系でキャスト法により製膜した。

a) キャストフィルムの作成： 石英ガラス板上にMDPA, CTBおよびPMMA (モル比 1 : 1 : 1)のBz溶液を滴下, Bzを蒸発させたのち, 上面を石英板で被った。MDPA (mp -7.6 °C)は室温で液体であり, 膜は完全には乾かないが, このフィルムを照射して吸収スペクトルを測定することは可能である。

b) 脱気フィルムの作成： MDPA, CTBおよびPMMA(モル比 1 : 1 : 1)のCH₂Cl₂溶液を1 cm石英セルの枝付きガラス管中に脱気封入後, 管内での溶媒蒸発操作によりセル内面にキャスト, 製膜した。このようにして得たドーブフィルムのモル濃度は, 比重を1.0と仮定すると, MDPA, CTB 各1.62 mol/Lであり, 黄色のCT錯体を形成している。

(3) 試料の照射および吸収スペクトル測定

溶液およびフィルム各試料セルの照射は主に前記のHg灯を用いて, Pyrexフィルターを通して10 cmの距離で照射した。また, 吸収スペクトルの250 - 350 nm域の変化をみるために, 光強度の弱い光源として日立蛍光分光光度計MPF-4形のキセノン光源の295 ± 10 nm光(Xe灯)を利用した。紫外可視吸収スペクトルの測定は島津分光光度計UV1600型によった。溶液およびフィルム試料の温度制御は低温から20 °Cまではドライアイス/MeOH (約-70 °C)を入れた石英製ジュワービン中に石英セルを浸して自然昇温させ, 20 °C以上は島津TCCコントローラに切り替えた。

4.3 結果および考察

4.3.1 光反応初期過程

すでに芳香族アミン-ハロメタン系の光反応初期過程についてはかなり研究されている^{5), 10), 14)}。本報ではMDPA-CTB系の初期過程については特に検討していないので, これらのほぼ定説化している見解に基づいてこの系の初期過程を簡単に記述

する。

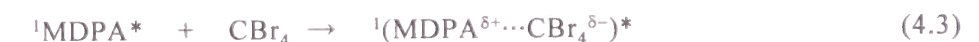
連続変化法により, DPA-CTB溶液系では各7 × 10⁻² mol/L以上の濃度でCT錯体形成が確認され, この基底状態で1 : 1の接触型CT錯体の見かけの吸収ピークは335 nmである³⁾。我々の実験でもMDPA-CTB溶液系で同程度の濃度でCT錯体吸収がみられる。

一方, DPA-CTC溶液系において, 基底状態のCT錯体濃度はDPA濃度に比べてかなり小さいので, CT錯体が光吸収する割合は, DPAのそれに比べて, 低いと見積もられる。したがって, この系ではDPA励起が主となり, 励起状態CT錯体の形成が後続反応の開始種として重要とされる⁵⁾。

本実験では吸収スペクトルの変化を測定するためにMDPA-CTB/CH₂Cl₂溶液(各1.5 ~ 5 × 10⁻³ mol/L)を用いた。このような濃度条件ではほとんどCT吸収帯を観測することはできない。したがって, ここでは主にMDPA励起であると考えられる。



ここで, ¹MDPA*および³MDPA*はそれぞれMDPAの励起一重項状態および三重項状態を表わす。¹MDPA*はCTBとの間に励起状態で電荷移動を生じエキシプレックス¹(MDPA^{δ+}...CBr₄^{δ-})*を形成する^{5), 14)}。



エキシプレックスは溶媒かご内で次のように電荷分離する。



MDPA⁺⁺, •CBr₃, Br⁻が溶媒かご内で再結合することにより後続反応が始まる。

また, MDPAは³MDPA*を経る分子内環化反応により*N*-メチルカルバゾール(MCz)を生じる¹⁵⁾。



一方, MDPA-CTB/PMMAフィルム系(モル比 1 : 1 : 1)は基底状態でCT錯体(MDPA^{δ+}...CBr₄^{δ-})_{CT}を形成する。このCT錯体による着色が弱い場合は光照射してもTPMD-2などの生成効率がかなり低下するので, このような高濃度系ではCT錯体励起が重要となる。CT励起によりエキシプレックスが生じる。



エキシプツレックスは(4.4)式のように電荷分離して、PMMAマトリックス内での再結合により後続反応が始まる。同様に、高濃度溶液系でもCT励起の割合は高まるとみられる。

このようにMDPA励起((4.1)式)、CT励起((4.6)式)のいずれでもエキシプツレックスを経て後続反応に入る。

4.3.2 生成物分析と後続反応機構

MDPA-CTB/Bz溶液系とMDPA-CTB/PMMA濾紙系で生成物を分析分取した。MDPA-CTB/Bz溶液系は照射直後に水を添加して、反応中間体から生成物MPBP(次頁(4.9)式)やMAD((4.11)式)をつくるようにした。また、TPMD-2などの色素はBzに溶けにくい、MeOHを添加すると溶解して濃く着色して生成が確認できる。MDPA-CTB/PMMA濾紙系からもBzとMeOHで生成物をすべて抽出した。TLCで観察すると、両系で生じる生成物の種類に基本的な差異はないが、溶液系では色素と共にMPBPやMADなどがよく生成しており、濾紙系ではTPMD-2の生成が目立つ。両系の照射条件や後処理方法が異なるので、両系について各生成物の生成効率を比較することはむずかしい。

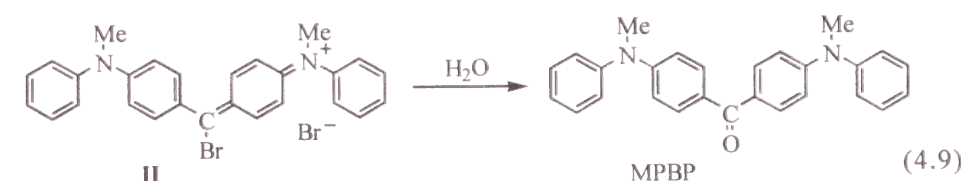
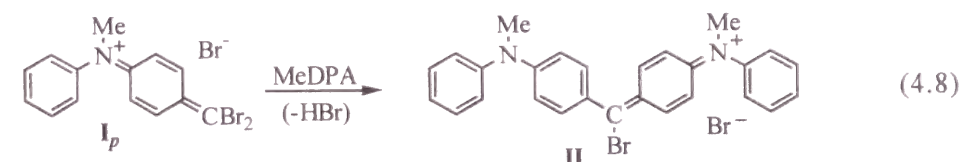
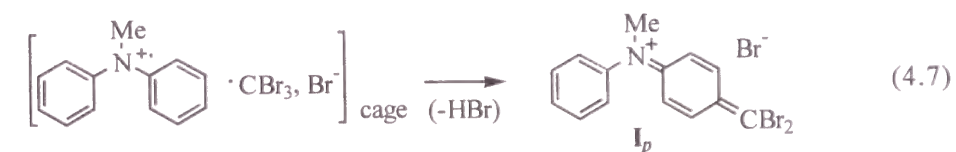
MDPA-CTB/Bz 溶液系の生成物の種類を DPA-CTB/Bz 系¹⁶⁾と比べると大幅に減少している。これは *N*-メチルジフェニルアミン(MDPA)の *N* 位が Me 基で置換されていることによる。

カラムクロマトグラフにより主生成物として次の二つの生成物が帰属された。

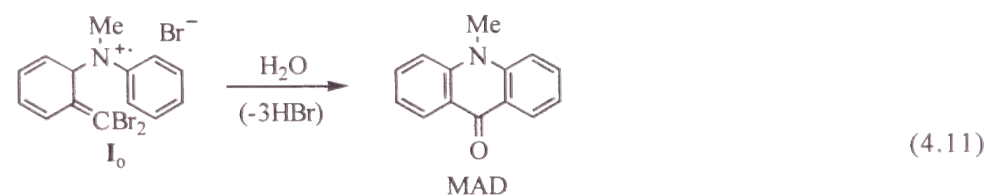
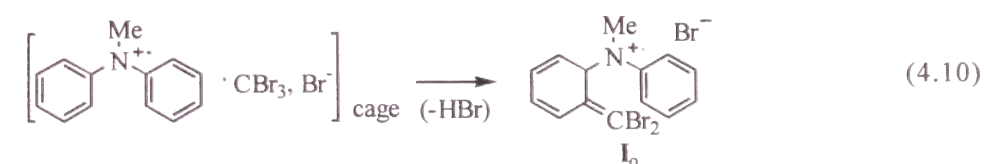
4,4'-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylamino)benzophenone (MPBP): Found: C, 82.55; H, 6.17; O, 4.38; N, 7.02 %. Calcd: C, 82.62; H, 6.16; O, 4.08 N, 7.14; MS (mol wt for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_1\text{N}_2 = 392$) m/z 392 (M^+); IR (KBr) 1603 cm^{-1} (C=O); ^1H NMR (CD_2Cl_2) $\delta = 7.65$ (arom 4H), 7.39 (arom 4H), 7.24 – 7.19 (arom 6H), 6.81 (arom 4H), and 3.37 (Me 6H).

***N*-Methylacridone (MAD):** 試薬の *N*-Methylacridone (東京化成)とIR, ^1H NMR, MSが一致した。

MPBPが生成していることにより、(4.4)式の電荷分離に引き続き、次のような後続反応が生じているといえる。すなわち、溶媒かご内でMDPA⁺、 $\cdot\text{CBr}_3$ およびBr⁻が再結合して、反応中間体 4-(*N*-methyl-*N*-phenylamino)phenyldibromomethane bromide (**I_p**)が生じる。**I_p**は別のMDPAと反応して4,4'-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylamino)diphenylbromomethane bromide (**II**)を生じる。さらに、**II**は系中に存在する水と反応して、MPBPを生じる((4.7) – (4.9)式)。



一方、*N*-メチルアクリドン(MAD)の生成も次のような後続反応を推測させる。すなわち、その前駆体としてMDPAのオルト位にCBr₂が置換した反応中間体2-(*N*-methyl-*N*-phenylamino)-phenyldibromomethane bromide (**I_o**)が存在することを示唆する。これが分子内閉環したのち水と反応してMADが生じる((4.10) – (4.11)式)。



MPBPの吸収ピークは359 nmである。MADの吸収スペクトルは振動構造をもち、400 nm付近に吸収を示した(Fig. 4.2 およびTable 4.1)。

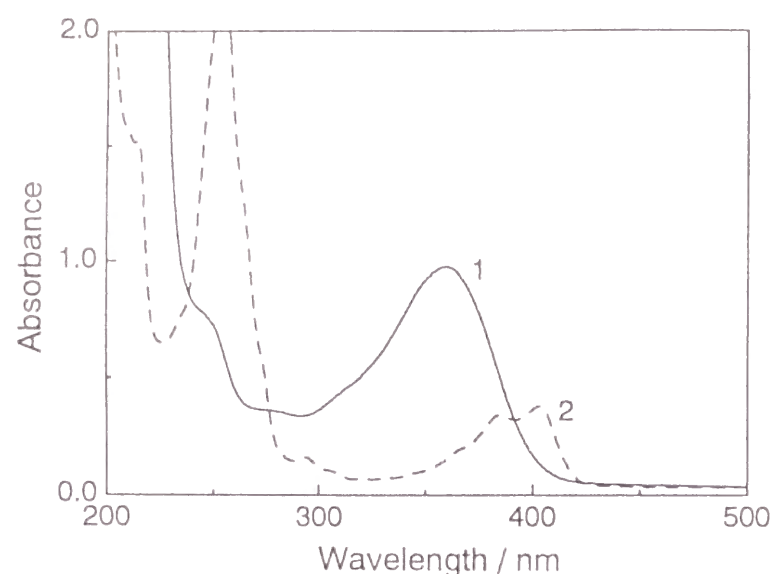


Fig. 4.2. Absorption spectra of (1) 4,4'-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylamino)benzophenone (MPBP), and (2) *N*-methylacridone (MAD) in CH_2Cl_2 .

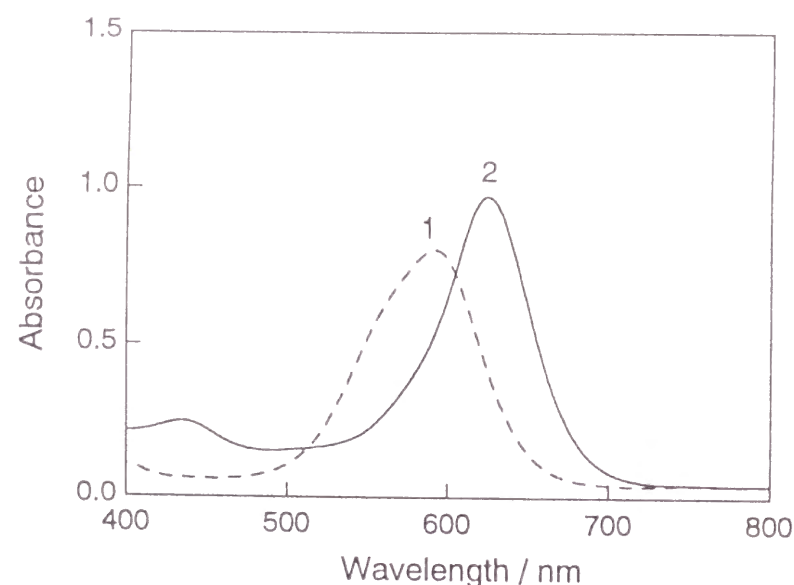


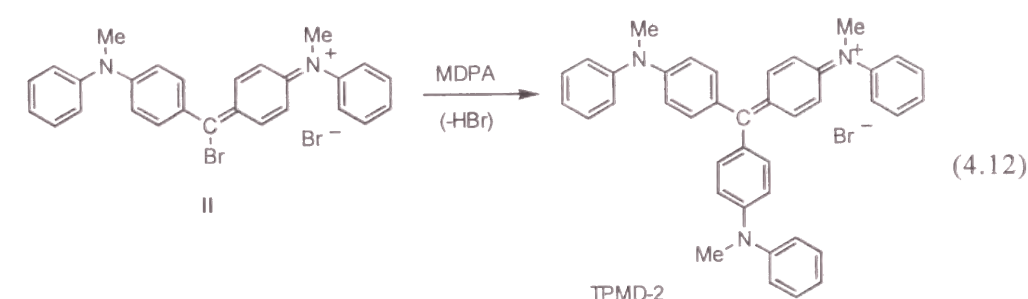
Fig. 4.3. Absorption spectra of (1) 4,4',4''-(*N,N',N''*-trimethyl-*N,N',N''*-triphenylamino)triphenylmethane bromide (TPMD-2), and (2) Dye 625 in MeOH.

また、色素成分の分取により、それぞれ591 nmと625 nmに吸収極大をもつ2種類の色素成分、色素591(青)と色素625(緑)を得た(Fig. 4.3)。これらの色素は吸光係数が大きいので発色は著しいが、実際に分取できる量はきわめて少なく、機器分析

で帰属するに至っていない。特に色素625は微量である。

しかし、色素591はTPMD-2であると推測できる。その根拠としてTPMD-1の吸収極大が590 nmであり^{11,11)}、また、Crystal Violetの吸収極大も590 nmである¹⁷⁾ことがあげられる。TPMD-2の吸収はこれらTPMD-1やCrystal Violetの吸収と一致する。三者の *N* 置換トリフェニルメタンの共役系が同じである(Fig. 4.1参照)ことから、この帰属は妥当といえる。

TPMD-2は中間体IIが別のMDPAと反応して生じる((4.12)式)。



なお、IIの吸収帯波長は後述のように650 – 660 nmである。

また、色素625の分子構造については不明であるが、4.3.3節で述べるMDPA-CTB/溶液系の吸収スペクトルで見られる621 nmの吸収をもつ化合物と類似の成分とみられる。これはIIの中心炭素のC-Br結合が切れて-CH=となったhydrol構造であると推測できる。これをII'と記す(Fig. 4.1)。ここでIIやII'の吸収はTPMD-2より長波長である。この点についてはDMAの二量体であるMichler's hydrolが607.5 nm、三量体であるCrystal Violetが590 nmである^{17),18)}ことから妥当といえる。これらのスペクトルデータをTable 4.1 にまとめて記す。

このように、 I_p からII、そしてTPMD-2へと段階的に反応が進行する。また、MADは I_o が存在して、これが閉環したと考えられる。 I_p や I_o の存在を確認する必要があるが、これらは不安定な中間体であり、分取分析することはむずかしい。また4.3.3節で述べるように、MDPA-CTB/溶液系の吸収スペクトルでは、光照射で*N*-メチルカルバゾール(MCz)が生成して、その吸収が妨害するので、 I_p や I_o の生成をスペクトルから確認することもむずかしい。

そこで、MDPA-CTB/Bz溶液に水を添加して水層をつくり、これを照射する方法を採り¹⁹⁾、照射中に水層に溶解成分の吸収を測った。Fig. 4.4のように、水層成分の吸収は、はじめ320 nmのブロードな吸収(1)がみられた。さらに照射をつづけると、320 nmが消えて、いくつかのピークから成る吸収(2)に変わった。(1)の成分は1日後スペクトルの形が大きくくずれて消失した。(2)の水溶液をふたたびBzで抽出してTLCで調べるとその中にMADを見出した。(1)の320 nmの吸収はブロード

Table 4.1. Absorption bands of intermediates and products formed in the MDPA-CTB system.

	Absorption
4,4'-(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -diphenylamino)-benzophenone (MPBP)	359 nm
<i>N</i> -Methylacridone (MAD)	~ 400
4-(<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -phenylamino)phenyl-dibromomethane bromide (I_p)	320
4,4'-(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -diphenylamino)-diphenylbromomethane bromide (II)	650 – 660
4,4'-(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -diphenylamino)-diphenylmethane hydrol (II')	621 – 625
4,4',4''-(<i>N,N',N''</i> -Trimethyl- <i>N,N',N''</i> -triphenyl-amino)triphenylmethane bromide (TPMD-2)	591

であることから反応中間体 **I_p** に相当すると推測される。また、(2)の中に **I_o** が存在していたと推測できる。**I_o** の吸収は帰属していないが、(1)の中にも **I_o** が共存している可能性はある。なお、Budykaらは **I_p** の吸収を 330 – 400 nm としているが、その実験的根拠は明らかでない¹²⁾。

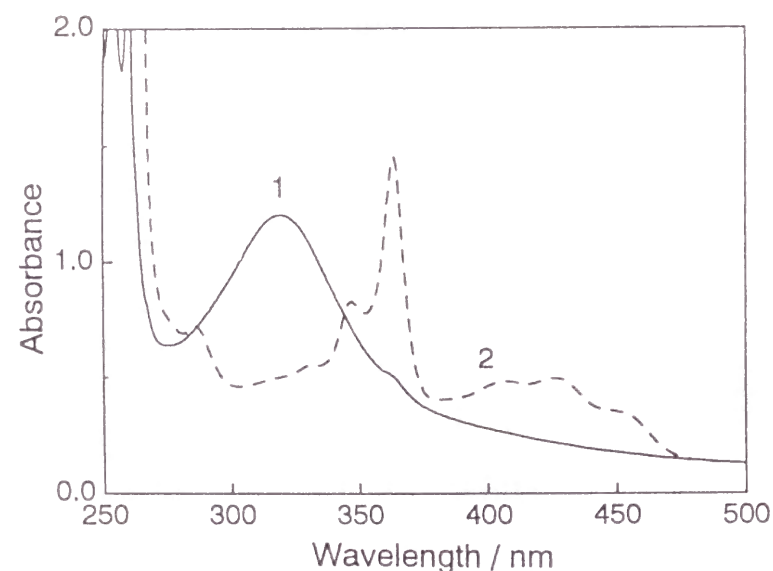


Fig. 4.4. Absorption spectra of aqueous solution of intermediate products formed during irradiation of the MDPA-CTB system, irradiated for (1) 10 min and (2) 160 min with a Hg lamp.

LatowskiらはMDPA/CTC系の光反応生成物として、MDPA二量体などをあげている⁷⁾。ただし、そのMDPAどうしをつなぐ結合部分はすべて-CH₂-である。これより反応機構として、光励起されたMDPAの*N*-Me基が*N*-CH₂ラジカルまたはカルボカチオンとなって別のMDPAを攻撃するという解釈がとられている。DMA、DMT/ハロメタン系^{6),9)}でも同様に*N*-Me基の反応性を重視する機構がとられている。しかし、上述のように、MDPA二量体の中心炭素はCTBあるいはCTCに由来すると考えられる。そして、特に系中に水が存在すればその影響により-CO-化合物が生じ易いというのが我々の見解である。なお、Zelentらのその後のCz/CTC系¹⁰⁾の分析では多数の-CO-生成物があげられ、芳香環にCCl₂が置換する機構がとられている。

4.3.3 MDPA-CTB/溶液系の吸収スペクトル

はじめに短波長側の吸収スペクトルをみる。MDPA/CH₂Cl₂溶液をXe灯で照射するとMCzの吸収(0-0バンド346 nm)が現われる(Fig. 4.5のスペクトル(1) – (2))。これはMDPAが³MDPA*を経由して、分子内環化したものである((4.5)式)。このようにCH₂Cl₂溶液中でも³MDPA*経由の反応が起こることから、CH₂Cl₂の電子受容性はかなり低いといえる⁸⁾。

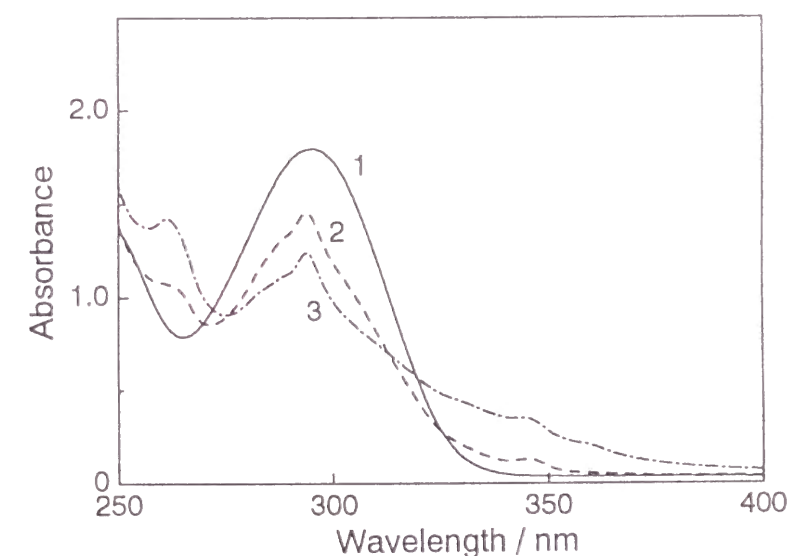


Fig. 4.5. Absorption spectra of MDPA/CH₂Cl₂ solution (1.5 × 10⁻³ mol/L) degassed in a 1 mm cell, (1) non-irradiated and (2) irradiated for 5 min with a Xe lamp. (3) Absorption spectrum of MDPA-CTB/CH₂Cl₂ solution (each 1.5 × 10⁻³ mol/L), irradiated for 5 min. The non-irradiated one is similar to (1).

次に，MDPA-CTB/ CH_2Cl_2 溶液を同じ条件で照射する．未照射の吸収はMDPA/ CH_2Cl_2 溶液(スペクトル(1))と同じである．照射によりやはりMCzの吸収が生じるが，MDPA/ CH_2Cl_2 溶液の場合に比べMDPAが多く消費されている(スペクトル(3))．すなわち，電子供与性のMDPAと受容性のCTBが反応して初期生成物 I_p や I_o などが生じている．しかしこのスペクトルからはMCzが邪魔をしてどのような吸収の変化が生じているかわかりにくい．これについてすでに4.3.2節で， I_p と I_o の生成が確かめられている．

次に，長波長側の吸収について検討する．MDPA-CTB/ CH_2Cl_2 溶液を -60°C でHg灯照射した後，これを徐々に昇温させた(Fig. 4.6)．はじめ冷媒の曇りによりスペクトルのベース濃度が全体的に上がっているが，昇温と共に低下している．照射直後，330 – 380 nmに吸収が生じているが，これは主にMDPAとCTBによる反応中間体や一次生成物の吸収とみられる．また642 nmにも吸収が生じている．これを徐々に昇温させると642 nmのピークが減少して， 20°C で621 nmに小さな吸収が残る．したがって，642 nmは低温でのみ安定な反応中間体によるものと帰属される．621 nmは642 nmの消滅により生じたのか，最初から642 nmのピーク中に隠れていたのか不明である．また， 0°C 以上 20°C までに502 nmに小さなピークが現われているが，この502 nmが642 nmの消滅と関係するののかも不明である．

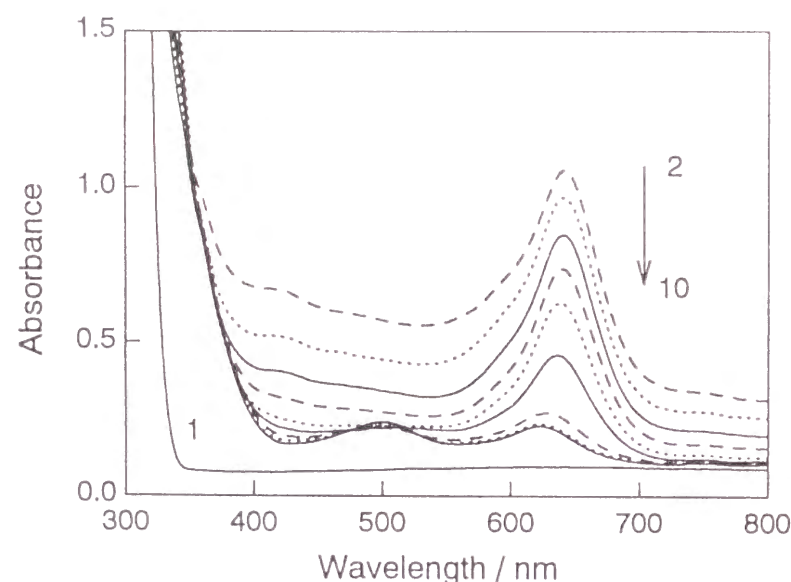


Fig. 4.6. Absorption spectra of MDPA-CTB/ CH_2Cl_2 solution (each 5×10^{-3} mol/L, degassed in a 1 mm cell): (1) non-irradiated, (2) irradiated at -60°C for 30 min with a Hg lamp, and then warmed up gradually to (3) -50°C , (4) -40°C , (5) -30°C , (6) -20°C , (7) -10°C , (8) 0°C , (9) 10°C , or (10) 20°C .

4.3.2 節の生成物分析で，色素625と色素591を得て，それぞれ II' ，TPMD-2と推定した．これとここでの吸収スペクトルの結果とを合わせると，621 nmは II' に相当するとの推定は妥当である．また，642 nmは反応中間体 II と帰属される．稀薄な溶液系では， II がさらに新たなMDPAと反応してTPMD-2に進む割合は少なく，吸収スペクトルで590 nm付近に顕著な吸収を認めることはできない． II は系中の水と反応してほとんどMPBP ($\lambda_{\text{max}} = 359$ nm)になるとみられる ((4.9)式)．

4.3.4 MDPA-CTB/PMMAフィルム系の吸収スペクトル

次にMDPA-CTB/PMMA系の吸収スペクトル変化を観測した．

Fig. 4.7 は MDPA-CTB/PMMAフィルム(キャスト)を室温でHg灯で照射した後，暗所にそのまま放置した場合の吸収の変化を示す．この系ではMDPAとCTBの濃度が大きいので未照射で350 nm付近にCT錯体形成による吸収がみられる．このようにドープフィルム系ではCT錯体により黄色を呈しているので紫外光照射すると色素の生成効率が稀薄溶液系よりも大きい．したがって，フィルム系は主としてCT錯体励起であるといえる．照射直後に660 nmの吸収がみられる．これを暗所で放置するとピークは減少しながら620 nmと590 nm付近へシフトする．

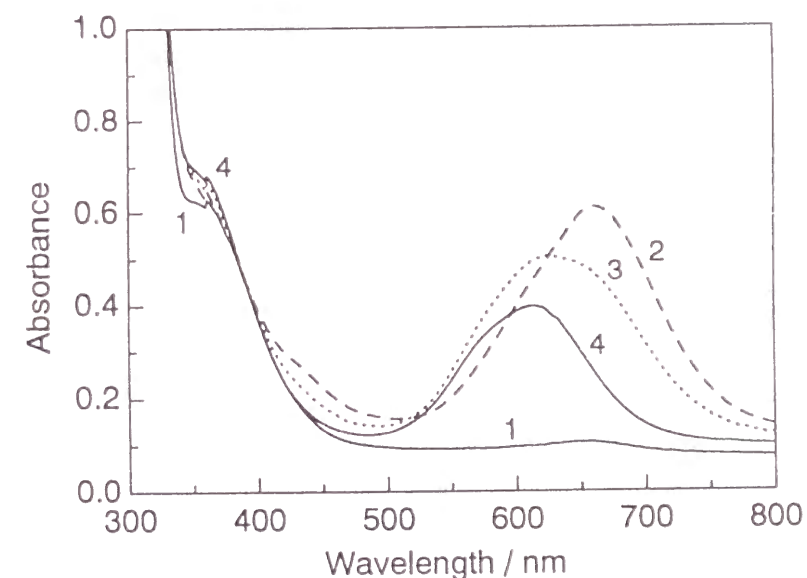


Fig. 4.7. Absorption spectra of MDPA-CTB/PMMA cast film (1 : 1 : 1, in molar ratio): (1) non-irradiated, (2) irradiated for 5 min with a Hg lamp, and then placed in the dark for (3) 5 min or (4) 60 min at room temperature.

次に，MDPA-CTB/PMMAフィルム (脱気)を -60°C でHg灯照射後，徐々に昇温させた(Fig. 4.8)．照射直後に660 nmにピークが立ち上がる．昇温により，ピークは

-20 °Cの655 nmまでわずかにシフトするが吸光度を増し、以降は吸光度を減らしながら0 °Cの653 nmまでその形はほとんど変わらない。10 °Cではこのピークは消失しはじめて、15 °C以降では620 nmと550 – 600 nm付近に新たなピークが見える。

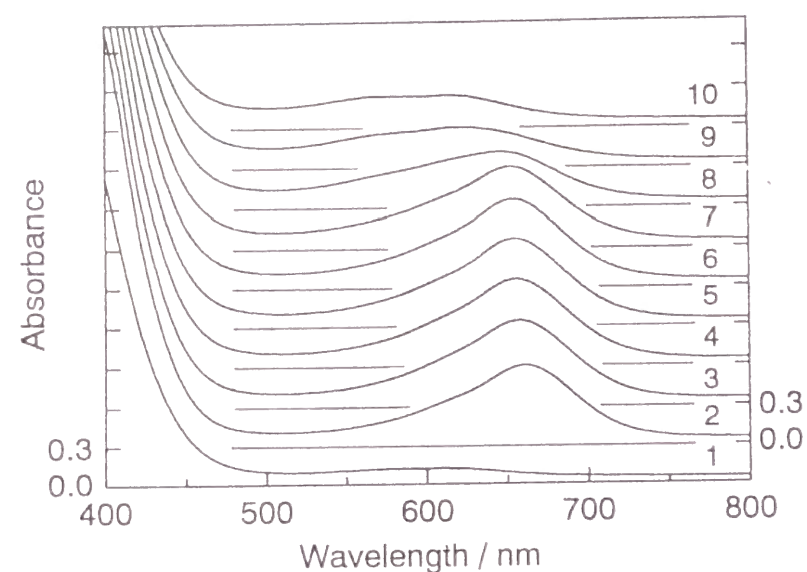


Fig. 4.8. Absorption spectra of MDPA-CTB/PMMA film (1 : 1 : 1, in molar ratio, degassed): (1) non-irradiated; irradiated at -60 °C for 10 s with a Hg lamp, then warmed up gradually to (2) -50 °C, (3) -40 °C, (4) -30 °C, (5) -20 °C, (6) -10 °C, (7) 0 °C, (8) 10 °C, (9) 15 °C, or (10) 20 °C.

以上の実験事実から、MDPA-CTB/PMMAフィルム系では、当初660 nm付近にピークが生じ、これはIIに相当する。IIは時間あるいは昇温と共に消滅し、II'やTPMD-2が生成するため吸収はより短波長の550 – 620 nmにシフトする。また、IIは水の影響を受けやすく、共鳴構造を失いMPBP (359 nm)へと変化しやすい。ドーブフィルム系では、TPMD-2が他の生成物に比べ相対的によく生じるが、これはかなり高濃度でドーブするため、MDPAの分子間距離が十分短く、またドーブによる T_g の低下で分子運動性が大きくなり色素生成が効率化すると考えられる。

4.4 結 論

N-メチルジフェニルアミン-四臭化炭素(MDPA-CTB)溶液系およびドーブフィルム系の光反応を検討した。稀薄溶液系では、主にMDPAの光励起により $^1\text{MDPA}^*$ とCTBがエキシプレックスを形成する。高濃度溶液系やドーブフィルム系ではMDPA-CTBが基底状態でCT錯体をつくり、このCT励起でエキシプレックスをつく

る。エキシプレックスから電荷分離状態を経て、 $=\text{CBr}_2$ がMDPAのパラ位に置換したカチオン反応中間体 I_p 、およびオルト位に置換した I_o を生じる。 I_p は別のMDPAと反応してMDPA二量体であるカチオン反応中間体IIを生成する。IIは低温では安定であるが、室温では消失しやすい。IIの一部はさらに別のN-メチルジフェニルアミンMDPAと反応してトリフェニルメタン色素TPMD-2を生じるが、一部は系中の水と反応してMDPA二量体であるMPBPになる。また、 I_o から分子内環化生成物MADが生じる。溶液系のTPMD-2生成効率は稀薄溶液では低く、高濃度になるほど増す。ドーブフィルム系では、トリフェニルメタン色素TPMD-2が他の生成物に比べ相対的によく生じるが、これはMDPAの分子間距離が十分短いこと、またドーブによる T_g の低下で分子運動性が大きくなることなどが考えられる。以上のような生成物分析やスペクトル情報から得られた反応機構に関する知識を基に、次章では側鎖にDPA基を持つ高分子とCTBとの混合系の光反応について報告する。

文 献

- 1) Sprague, R. H.; Fichter, H. L.; Wainer, E. *Photogr. Sci. Eng.* **1961**, 5, 8.
- 2) *Colour Index*, 3rd ed. **1971**, 4, p 4402.
- 3) 五十里邦弘, 前沢けい子, 吉田弘美, 塚田知道, 日本写真学会誌, **1973**, 36, 12.
- 4) 三輪卓司, 石川俊雄, 日本写真学会誌, **1975**, 38, 360.
- 5) a) Iwasaki, T.; Sawada, T.; Okuyama, M.; Kamada, H. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 371; b) *Phot. Sci. Eng.* **1978**, 22, 312.
- 6) Latowski, T.; Zelent, B. *Roczniki Chem.* **1977**, 51, 1709.
- 7) Latowski, T.; Wyrzykowska, K. *Roczniki Chem.* **1975**, 49, 833.
- 8) Wyrzykowska, K.; Grodowski, M.; Weiss, K.; Latowski, T. *Photochem. Photobiol.* **1978**, 28, 311.
- 9) Latowski, T.; Zelent, B. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3559.
- 10) a) Zelent, B.; Durocher, G. *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 945; b) *ibid* **1982**, 60, 2442.
- 11) 和田善男, 後藤哲哉, 山本雅英, 西島安則, 日本印刷学会論文集, **1986**, 24, 49.
- 12) Budyka, M. F.; Stunjas, M.G.; Lauhina, O. D.; Alfimov, M. V. *J. Photogr. Sci.* **1990**, 38, 44.
- 13) 和田善男, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則, 日本印刷学会第77回秋期研究発表会予稿集, **1986**, p 21.
- 14) Shimamori, H.; Musasa, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5343.
- 15) Förster, E. W.; Grellmann, K. H.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3108.
- 16) 和田善男, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 日本印刷学会第80回春期研究発表会予稿集, **1988**, p 63.

- 17) Zollinger, H. *Color Chemistry*; VCH: Weinheim, **1987**, p 59.
 18) Gordon, P. F.; Gregory, P. *Organic Chemistry in Colour*; Springer-Verlag: Berlin, **1987**, p 242.
 19) Latowski T.; Zelent, B. *Roczniki Chem.* **1977**, 51, 1405.

第 II 部 芳香族ビニルポリマー-ハロメタン系の光反応とフォトレジスト材料への応用

第 5 章 ジフェニルアミノ基をもつメタクリレートポリマーと四臭化炭素の光反応

5.1 緒 言

ジフェニルアミン(DPA)と四臭化炭素(CTB)をポリマーフィルム中にドーブした系(DPA-CTB/フィルム)は紫外光照射により DPA の三量体であるトリフェニルメタン型色素(TPMD)を生成する¹⁾。この DPA-CTB 系の原理を高分子系に応用してフォトレジスト材料として利用することが考えられる。すでにそのような例は過去にみられるが、その反応機構などは詳らかでない²⁾。

本章では、DPA-CTB 系を発展させて、DPA 基をもつポリマーと CTB との混合系の光反応を試み、光記録材料としての可能性を探る。すなわち、DPA 基を側鎖の先端につけた poly(diphenylaminoethyl methacrylate) (PDPAEMA) (Fig. 5.1)を合成し、この PDPAEMA 中に CTB をドーブしたフィルム系(CTB/PDPAEMA)の光反応について検討する。紫外光照射により側鎖の DPA 基どうしが CTB によって結合されれば、発色を伴う架橋反応が期待できる。また高分子架橋反応の進行を吸収スペクトルの変化によって観測することもできるだろう。

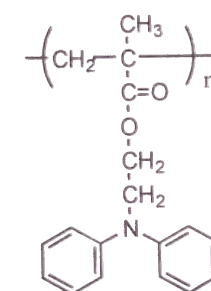


Fig. 5.1. Chemical structure of poly(diphenylaminoethyl methacrylate) (PDPAEMA).

第 4 章で、低分子モデル系である *N*-メチルジフェニルアミン-四臭化炭素 (MDPA-CTB) 系の光反応を検討した³⁾。そこで明らかになった反応機構や生成物の吸収スペクトルと比較しながら、本報では CTB/PDPAEMA 系の光反応を考察する。すなわち、光反応後続過程を吸収スペクトルの変化で追跡して、PDPAEMA と CTB の溶液系 (PDPAEMA-CTB/溶液)および CTB/PDPAEMA フィルム系における反応を検討する。

5.2 実験方法

5.2.1 PDPAEMA の合成

1) DPAEMA モノマーの合成: DPA(ナカライテスク) 12 g とクロロエタノール(ナカライテスク) 20 mL を 150 °C で 6 h 還流し、得られた粗生成物を水中に滴下し、固形物を吸引ろ過後、ベンゼンで抽出した。これをカラムクロマトグラフ (シリカゲル, 塩化メチレン) により精製し, diphenylaminoethanol (DPAEtOH) 10 g を得た。収率 66 %。

次に, DPAEtOH 5.5 g, ジクロロエタン 40 mL, ピリジン 10 mL, ヒドロキノン少量をフラスコにとり, 氷浴で攪拌しながら, 塩化メタクリロイル 5 mL を滴下した。その後室温で 6 h 攪拌した。粗生成物をベンゼン抽出し, カラムクロマトグラフ (シリカゲル) でヘキサン, 塩化メチレンで展開して精製し diphenylaminoethyl methacrylate (DPAEMA)モノマー4.5 g を得た。収率 62 %。

2) PDPAEMA の重合: DPAEMA モノマー 1 mL および AIBN 5 mg をベンゼン 3 mL 中に溶かし, ガラス管中に脱気封管し, 60 °C で 5 h ラジカル重合させた。これをメタノール中に注ぎ, 白色の PDPAEMA ポリマーを得た。メタノールとベンゼンで繰返し再沈精製した。東ソーHLC802A, TSK Standard で分子量を測定した。ポリスチレン換算で平均分子量は $M_w = 4.98 \times 10^5$, $M_n = 1.49 \times 10^5$ であり, 分子量分布は $M_w/M_n = 3.35$ であった。

5.2.2 吸収スペクトル測定用試料の作製

1) PDPAEMA-CTB/CH₂Cl₂ 溶液試料: PDPAEMA-CTB/ CH₂Cl₂ 溶液(各 5×10^{-3} mol/L, PDPAEMA はモノマー換算)を 1 mm 石英セル付きのガラス管中に脱気封入した。また, 同様にして PDPAEMA-CTB/Bz 溶液も用いた。以下, 特に断らない場合はこの試料濃度である。

2) CTB/PDPAEMA フィルム試料: CTB と PDPAEMA(モル比 1 : 1)の塩化メチレン溶液を 1 cm 石英セルの枝付きのガラス管中に脱気封入後, 管内での溶媒蒸発操作によりセル内面にキャスト製膜した。

3) 光照射および吸収スペクトルの測定: 試料の照射は, 第 4 章のとおりである。蛍光分光光度計のキセノン光源(Xe 灯)による 295 ± 10 nm 光, および 100 W 高圧水銀灯(Hg 灯, 主に 313 nm 光)を用いた。両光源で得られた結果に差異はみられなかった。

5.2.3 レジストの作製

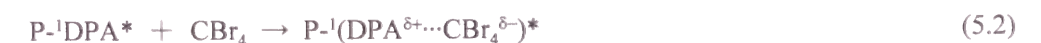
CTB/PDPAEMA によるレジスト作製の実験を試みた。CTB-PDPAEMA/クロロベンゼン溶液(モル比 1 : 1)を用意した。また, ポリ桂皮酸ビニル(PVCI)/クロロベンゼン溶液に増感剤として 5-nitroacenaphthene, または Michler's ketone を加えた感光液⁴⁾を感度比較用に用いた。各溶液濃度は良好なレジスト膜が得られるよう適当に調整した。清浄なアルミ板表面上に各溶液を均一に塗布, 乾燥した。焼き付けは 3 相カーボンアーク灯(大日本スクリーン製造)と真空密着焼き枠を用いて, テストパターンと Kodak photographic step tablet No. 2 を 2 min 焼き付けた。現像はトリクロルエチレンにより 3 min 行なった。

5.3 結果および考察

5.3.1 光反応初期過程

第 4 章でこの PDPAEMA-CTB 系の低分子モデル系として MDPA-CTB 系を検討した。両系の吸収スペクトルの変化を比較すると非常に近似しており, 両系でほとんど同様の現象が生じていると推測できる。したがって, PDPAEMA-CTB 系の光反応初期過程にも MDPA-CTB 系の機構が適用できると考えられる。

PDPAEMA-CTB/CH₂Cl₂ 溶液系で DPA 基と CTB の各濃度が低い場合は CT 錯体が形成されないで DPA 基励起になる (以下, PDPAEMA を P-DPA と記す)。DPA 基の励起一重項状態 P-¹DPA*は CTB と励起状態で電荷移動してエキシプレックス P-¹(DPA^{δ+}...CBr₄^{δ-})*を形成する。



なお, この他の発光, 無輻射失活過程などの光反応初期過程については省略する。

一方, 高濃度の PDPAEMA-CTB/CH₂Cl₂ 溶液系および CTB/PDPAEMA フィルム系では, DPA 基が CTB と基底状態で CT 錯体をつくる。その見かけの CT 吸収域は後述のように 340 – 360 nm である。



この CT 励起により, エキシプレックスが生じる。



エキシプレックスは P-DPA⁺, •CBr₃, Br⁻に電荷分離する。



ドーパフィルム系では主鎖および側鎖のメタクリレート部分がつくるマトリックス内でこれらが再結合して後続反応が始まる。

5.3.2 PDPAEMA-CTB/溶液系の吸収スペクトル

以下に示す PDPAEMA-CTB/ CH_2Cl_2 溶液系の吸収スペクトルの変化は、第4章の MDPA-CTB/ CH_2Cl_2 溶液系のそれときわめて類似している。したがって、両系の後続反応の機構も基本的に同じであると考えられる。MDPA-CTB/ CH_2Cl_2 溶液系でみられた反応中間体や生成物が、ここでの PDPAEMA の側鎖先端にある DPA 基と CTB との反応で同様に生じていると解釈できる。

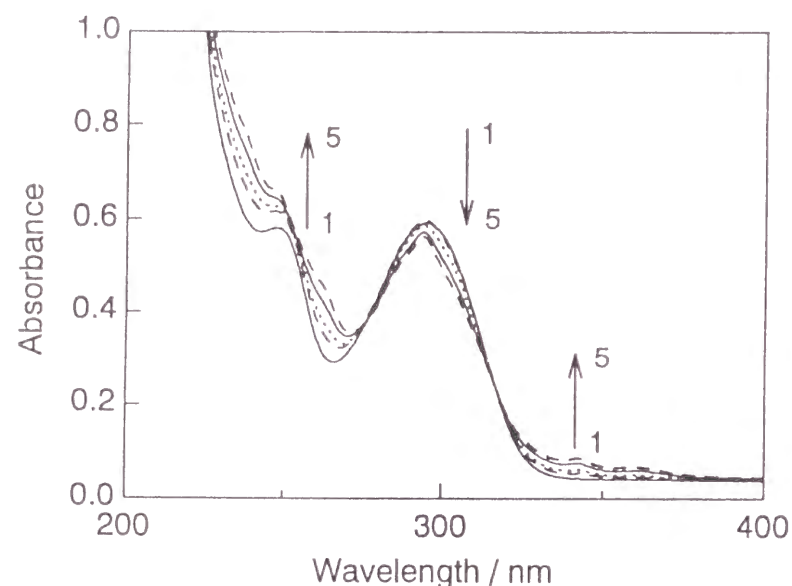


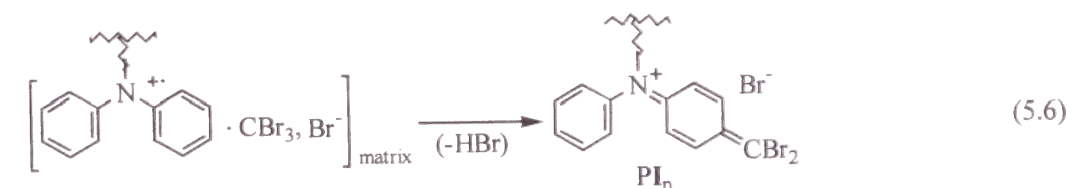
Fig. 5.2. Absorption spectra of PDPAEMA-CTB/ CH_2Cl_2 solution (each 5.9×10^{-4} mol/L, degassed in a 1-mm cell); (1) non-irradiated, (2) irradiated for 30 min, (3) 60 min, (4) 120 min, and (5) 180 min with a Xe lamp at room temperature.

まず、PDPAEMA-CTB/ CH_2Cl_2 溶液系における DPA 基と CTB との一次生成物(反応中間体)を吸収スペクトルで観測した。MDPA-CTB 系では 320 nm 付近のブロードな吸収を MDPA のパラ位に CBr_2 が置換した中間体と同定した。

PDPAEMA-CTB/ CH_2Cl_2 溶液(各 5.9×10^{-4} mol/L)を Xe 灯で室温照射しつづけた(Fig. 5.2)。DPA 基の吸収が次第に減少して 340 nm 付近に振動構造をもつカルバゾール(Cz)基の吸収が現われてくる。この DPA 基が環化する反応は DPA の励起三重項を経る反応である⁹⁾。

また、同時に 320 – 400 nm にかけてブロードな吸収が生じてくる(この現象は Fig. 5.3, 5.4 で顕著にみられる)。この吸収は主に DPA 基のパラ位に CBr_2 が置換したカチオン反応中間体 PI_p であると考えられる。また、この吸収域には DPA 基のオルト位に CBr_2 が置換した中間体 PI_o も含まれているとみられる。

すなわち、(5.5)式の電荷分離後、DPA 基のパラ位に CBr_2 が置換して PI_p が生じる(式(5.6))。



次に、長波長側の吸収についてみる。Fig. 5.3 は PDPAEMA-CTB/Bz 溶液を室温で Hg 灯照射した後、放置した結果である。照射直後に 320 – 400 nm に一次生成物の吸収が生じる。同時に、625 nm にピークが立ち上っている。放置により 625 nm は次第に減少しながら短波長側にシフトして、300 min 後には 616 nm になる。この間 360 nm 付近の吸収が少し増している。

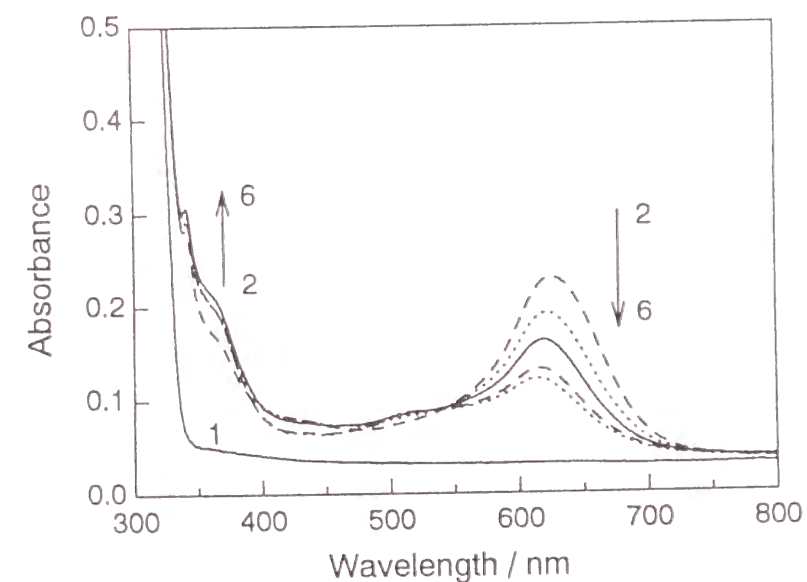


Fig. 5.3. Absorption spectra of PDPAEMA-CTB/Bz solution (each 5×10^{-3} mol/L, degassed in a 1-mm cell); (1) non-irradiated, (2) irradiated for 10 min with a Hg lamp, (3) then left for 10 min, (4) 30 min, (5) 120 min, and (6) 300 min in the dark at room temperature.

次に、反応中間体が存在できる低温での挙動をみるため、PDPAEMA-CTB/CH₂Cl₂ 溶液を-60 °C で Hg 灯照射した(Fig. 5.4). 照射直後に 642 nm に大きいピークが立ち上っている. これを徐々に昇温させると、642 nm は急速に消滅していく. 20 °C では 622 nm に弱い吸収が残る. この間 360 nm 付近の吸収が増している. なお、照射直後に 420 nm に小さなピークが現われ、昇温で消失するが、これについては不明である.

Fig. 5.4 で、642 nm は二つの DPA 基のパラ位どうしが -CBr= で結ばれたカチオン反応中間体 **PII** と考えられる. これは低温で比較的安定な中間体である. したがって、Fig. 5.3 の室温照射でも **PII** は生じているが、生じるそばから消滅して、見かけのピークが 625 nm に立ち上ったと解釈できる. 一方、360 nm 付近の吸収の増加は、MDPA-CTB 系でみられた 4,4'-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylamino)benzophenone と同様のもので、**PII** の中心炭素 -CBr= が水的作用で-CO-となったものとみられる. これを P-PBP と記す.

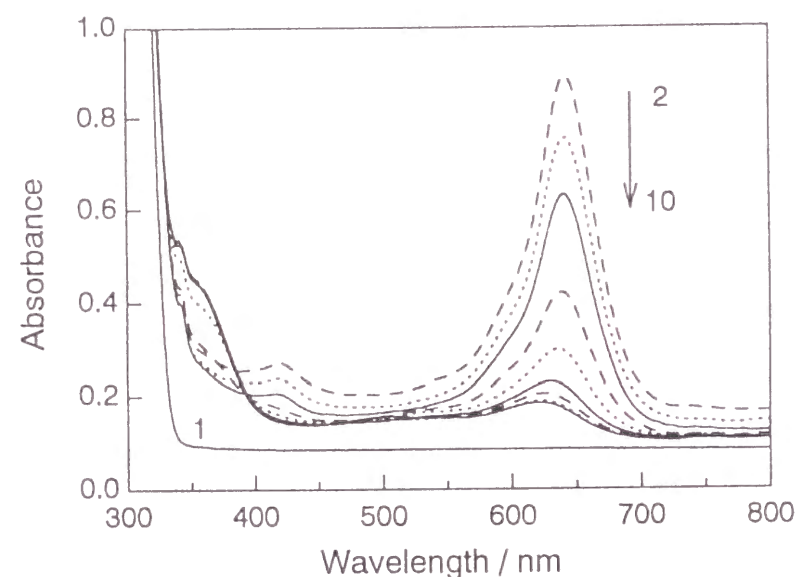
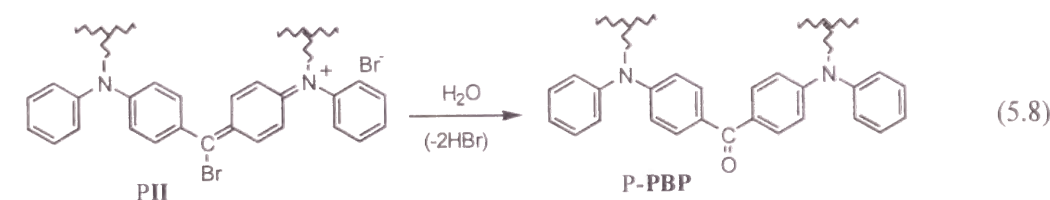
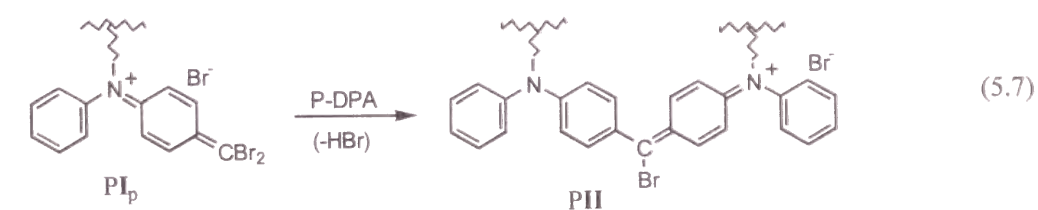


Fig. 5.4. Absorption spectra of PDPAEMA-CTB/CH₂Cl₂ solution (each 5×10^{-3} mol/L, degassed in a 1-mm cell); (1) non-irradiated, (2) irradiated for 30 min at -60 °C with a Hg lamp, and then warmed up gradually to (3) -50 °C, (4) -40 °C, (5) -30 °C, (6) -20 °C, (7) -10 °C, (8) 0 °C, (9) 10 °C, and (10) 20 °C.

すなわち、**PI_p** から次のような後続反応がすすむ (式(5.7) - (5.8)) .



また、Fig. 5.3 の 616 nm と Fig. 5.4 の 622 nm は同一成分と考えられる. この 616 - 620 nm の成分は MDPA-CTB 系で 4,4'-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylamino)diphenylmethane hydrol と推測したものに相当し、**PII** の中心炭素が -CH= 構造に変化したとみられる. これを **PII'** と記す. したがって、低温で比較的安定に存在した **PII** は昇温により中心炭素の構造が変化して、かなりの部分が P-PBP になり、一部が **PII'** になるとみられる. ここでは脱気試料であるが、溶媒中に存在していた水分が **PII** に作用して P-PBP が生じるとみられる.

一方、PDPAEMA-CTB/溶液系では、MDPA の三量体色素 TPMD に相当する 590 nm の吸収が現われていないので、DPA 基三量体形成までの後続反応は高分子鎖の影響により進みにくいと考えられる.

5.3.3 CTB/PDPAEMA フィルム系の吸収スペクトル

MDPA-CTB/PMMA ドープフィルム系では、660 nm のピークが 590 nm の TPMD に変化するのがみられる³⁾. そこで、CTB/PDPAEMA フィルム系でも三量体が生じるかを検討した.

Fig. 5.5 は CTB/PDPAEMA 脱気フィルムについて、20 °C で Hg 灯照射後、そのまま暗所に 180 min 放置したときの吸収スペクトルの変化を示す. 未照射で 340 - 400 nm に CT 錯体による吸収がみられる. このように CTB/PDPAEMA フィルム系でも CT 錯体が形成される. この黄色の CT 吸収帯がないと発色は起こりにくいので、CTB/PDPAEMA フィルム系の光反応は CT 錯体励起による機構といえる. 照射により特に 350 nm 付近および 650 nm に吸収が現れる. 放置により 650 nm の吸収は次第に増加してゆく.

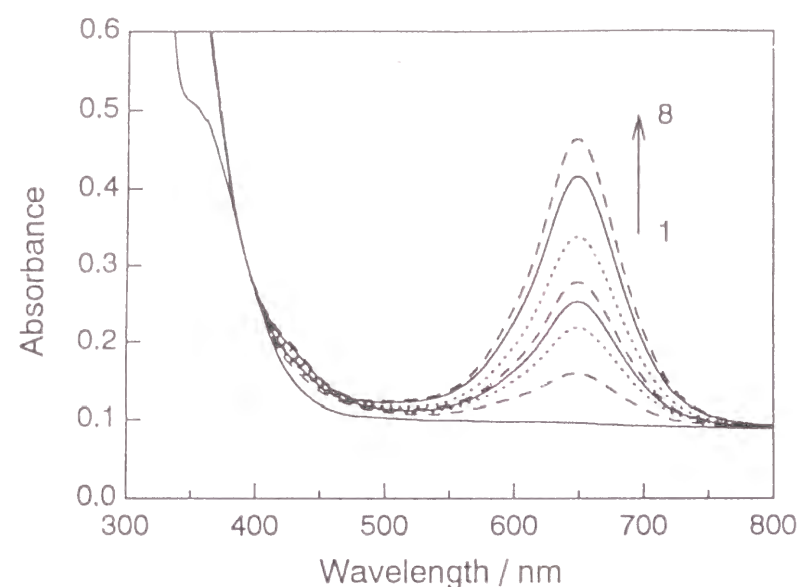


Fig. 5.5. Absorption spectra of CTB/PDPAEMA film (1 : 1, molar ratio; degassed); (1) non irradiated, (2) irradiated for 1 min with a Hg lamp, then kept for (3) 10 min, (4) 20 min, (5) 30 min, (6) 60 min, (7) 120 min, and (8) 180 min at 20 °C in the dark.

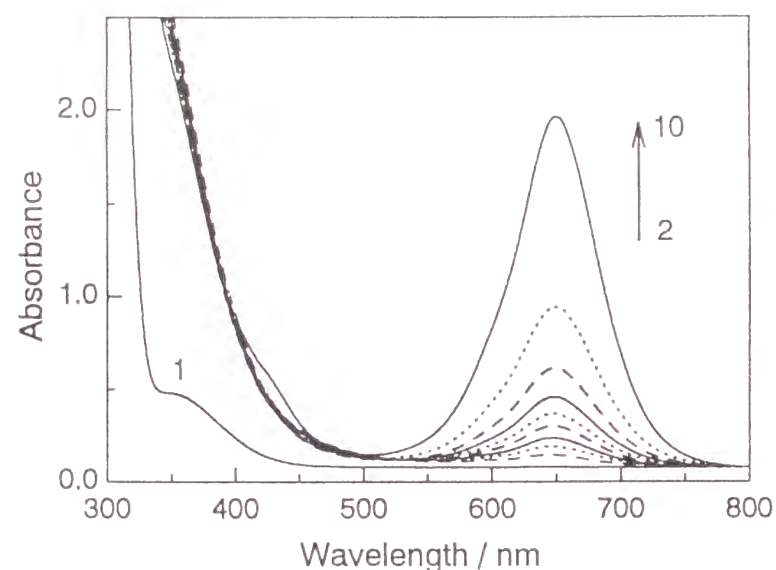


Fig. 5.6. Absorption spectra of CTB/PDPAEMA film (1 : 1, molar ratio; degassed); (1) non irradiated, (2) irradiated for 2 min at -60 °C with a Hg lamp, then warmed up gradually to (3) -50 °C, (4) -40 °C, (5) -30 °C, (6) -20 °C, (7) -10 °C, (8) 0 °C, (9) 10 °C, and (10) 20 °C in the dark.

次に、CTB/PDPAEMA フィルムを-60 °C で Hg 灯照射後、徐々に昇温させた (Fig. 5.6). 未照射で 350 nm 付近に CT 錯体吸収がみえる. 照射により 340 - 400 nm にかけて大きく吸収が増し、また 650 nm にわずかなピークが生じる. 昇温と共に 650 nm はシフトせずに大きく増加する. この場合は、低温で PI_p が十分に生じていて、昇温により(5.7)式の後続反応が大いに進行した.

なお、CTB/PDPAEMA フィルムを液体窒素温度 77 K で照射した場合、340 nm 付近の吸収が増し、650 nm にもわずかな吸収が生じる. これを室温に戻し、暗所に 1 日放置すると特に 650 nm のピークは大きく増加した. このように PI_p は 77 K でも生成して、これが室温でさらに PII へとすすむ熱的な後続反応が生じている.

この CTB/PDPAEMA フィルム系では低温照射で生じた PI_p の寿命が長く、昇温と共に他の DPA 基と反応して、 PII がかなりの濃度まで増加する. しかし、この PII の 650 nm の吸収はシフトせず、溶液系と異なり PII' を生成せず、また DPA 基 3 量体である 590 nm の吸収も生じない.

PDPAEMA のガラス転移温度 (T_g) は 64.8 °C である (Fig. 5.7). これに CTB をドーブした CTB/PDPAEMA フィルム (1/1, モノマー単位換算) の T_g は -7.7 °C と大きく低下する (Fig. 5.8). ここで観測された T_g は一つだけであり、PDPAEMA の T_g が表われないことから、相分離せずにドーブされていることが分かる. また、昇降温を繰返しても相分離はみられない.

Fig. 5.6 の照射後昇温実験で、650nm の吸収は -10 °C 位まではその増加が抑制され気味である. T_g を越える 0 °C 付近から 650 nm の吸収は急速に立上っている. 主鎖に結ばれている PI_p が昇温によりその配置を変えて別の DPA 基と反応することが容易になる. しかし、20 °C まで昇温させても、650 nm はシフトすることなく増加して、三量体の生成はみられない. すなわち、PDPAEMA ポリマーの側鎖の先端で架橋した DPA 基二量体は、その動きが主鎖マトリックス中である程度制約されるので、さらに三量体を生成するのに都合のよい配置をとることが難しい. このようにこれらの過程に T_g が関係していると考えられる. また、CTB/PDPAEMA フィルム系で 650 nm の PII が安定で P-PBP や PII' が生成しにくいのは、溶媒がなく、水の影響が少ないので、C-Br 結合が比較的安定に保たれるためと考えられる.

PDPAEMA-CTB/溶液系では、低温照射直後に 642 nm が立ち上っており、これが昇温あるいは放置により消滅してゆく. これに対して、CTB/PDPAEMA フィルム系では低温照射で PI_p が極めて安定で寿命も長く、多量に蓄えられ、これが昇温により再配置して PII へと成長しつづける. この二量化により、ポリマー主鎖どうしが架橋する. 両系とも三量体は生成しにくい. このようにこの系では架橋の進行が吸収スペクトルで観察できた.

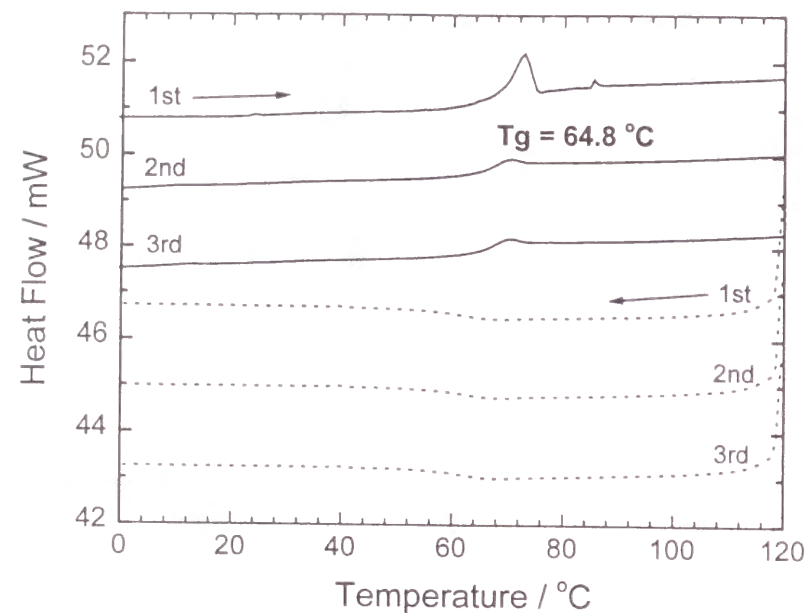


Fig. 5.7. DSC curves for a PDPAEMA film.

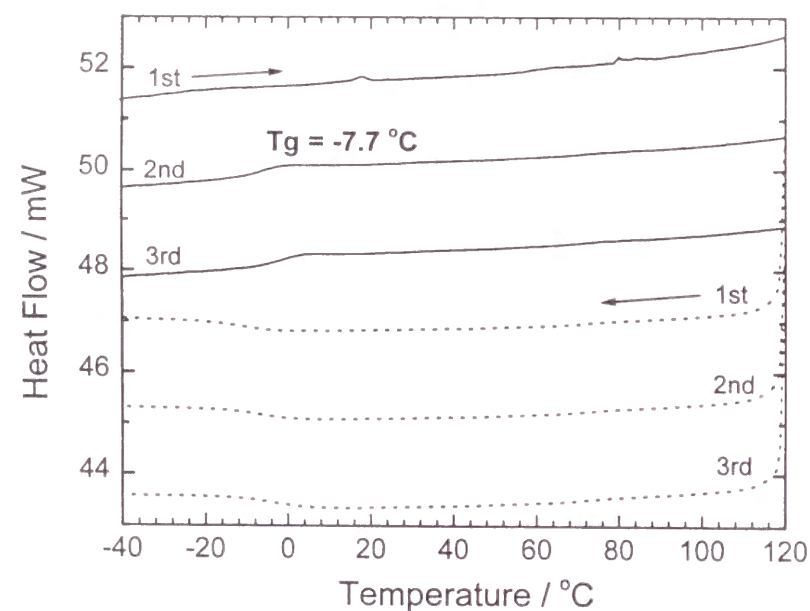


Fig. 5.8. DSC curves for a PDPAEMA-CTB (1 : 1, molar ratio) film.

5.3.4 フォトレジストへの適用

CTB/PDPAEMA フィルム系では DPA 基どうしの二量化による架橋反応が生じるので、これをフォトレジストとして利用できる可能性がある。アルミ板上に CTB/PDPAEMA フィルムをキャストし、テストパターンをカーボンアーク灯で露光すると緑色の画像が現れた。これを有機溶剤で現像すると緑色のレジスト画像が得られた。

DPA-CTB/フィルムドープ系は銀塩写真に対比できるほど高感度であるが、これに対して CTB/PDPAEMA 系の感光感度は著しく低下する。感度を PVCi に増感剤を添加したものと比較した。Table 5.1 のように、カーボンアーク灯でステップタブレットを焼き付けると、CTB/PDPAEMA の感度は PVCi 系に比べ 7 - 8 段低い。ここでは増感をしていないので、感度の低いのはある程度やむを得ない。

Table 5.1. Photosensitivity of CTB/PDPAEMA compared with that of PVCi system.

	Steps
CTB/PDPAEMA	5
PVCi + Michler's Ketone	12
PVCi + 5-Nitroacenaphthene	13
PVCi: polyvinyl cinnamate. Irradiated by carbon arc lamp through Kodak step tablet No. 2.	

DPA-CTB/フィルムドープ系では DPA が結晶化することも多いが、CTB/PDPAEMA 系では結晶化は起こらない。緑に発色した画像の保存性はよい。この発色は DPA 基二量体の生成によるとみられるが、その中心炭素の $-CBr=$ 構造は大気中でも比較的安定している。

5.4 結 論

PDPAEMA-CTB 系について、溶液系とフィルム系の光反応を吸収スペクトルによって検討した。低分子モデル系である MDP-CTB/フィルムでは MDP 三量体の TPMD が生成した。これに対して、PDPAEMA-CTB 系の光反応では、DPA 基二量体までが生じた。CTB/PDPAEMA フィルム系では反応中間体がマトリックス中で安定化され長い寿命をもち、暗反応で長時間にわたって二量化反応を行うのが特徴である。その二量化の進行状況が 650 nm の吸収ピークの追跡により観察できた。CTB/PDPAEMA (1 : 1) の T_g は約 -7°C である。CTB/PDPAEMA (1 : 1) フィルムの低温での光照射後、昇温させると T_g 前後で二量化反応が加速され 650 nm の吸収が急速に立上った。この CTB/PDPAEMA 系の光反応は架橋と発色が同時に生じる特徴があり、光記録材料としての利用が可能である。

文 献

- 1) Sprague, R. H.; Fichter, H. L.; Wainer, E. *Photogr. Sci. Eng.* **1961**, 5, 8.
- 2) 星野昭一郎, 日本印刷学会論文集, **1973**, 14, 50.
- 3) 和田善男, 杉浦英晃, 大原雅史, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 高分子論文集, **1997**, 54, 552.
- 4) 角田隆弘, “新・感光性樹脂”, 印刷学会出版部, **1981**, p. 51.
- 5) Förster, E. W.; Grellmann, K. H.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3108.

第 6 章 カルバゾリル基をもつメタクリレートポリマーと四臭化炭素系の光反応及び光架橋材料への応用

6.1 緒 言

Sprague らは diphenylamine (DPA) と四臭化炭素(CTB)をポリマーフィルム中に分散させて紫外光で triphenylmethane dye (TPMD-1)を生成させる感光材料システムを提唱した¹⁾. このように光照射だけで色素が簡便に生成する系は魅力的である. この原理を高分子系に適用した例が報告されている. poly(*N*-vinylcarbazole) (PVCz) フィルムに CTB を分散させた系で生じるカチオン性色素の光電導性が報告された²⁾. また, poly(*N*-ethyl-*N*-phenylaminoethyl methacrylate)と 2-トリブロモメチルスルフォンを組み合わせた系が凸版用 PS レジスト材料に利用された³⁾.

第 5 章で側鎖に DPA 基をもつメタクリレートポリマー poly(*N,N*-diphenylaminoethyl methacrylate) (PDPAEMA)中に CTB を分散させたフィルム系(CTB/PDPAEMA)の光反応とレジスト材料としての可能性について述べた⁴⁾. また, 第 4 章でこの高分子系の光反応機構を明らかにするため低分子モデル系として *N*-methyldiphenylamine (MDPA)-CTB 系の光反応について検討した⁵⁾. その結果, MDPA と CTB を poly(methyl methacrylate) (PMMA)中に分散させたフィルム系(MDPA-CTB/PMMA)では光照射により MDPA の三量体 TPMD-2 が生じるのに対して, CTB/PDPAEMA フィルム系では DPA 基による二量体色素の生成までしか後続反応が進まないことがわかった.

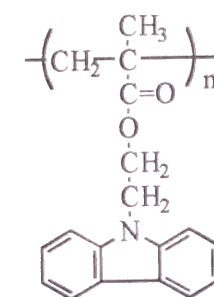


Fig. 6.1. Chemical structure of poly[2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate] (PCzEMA).

本章では、側鎖を DPA 基から Cz 基に代えた poly[2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate] (PCzEMA)中に CTB をドーブしたフィルム系の光反応を検討し、さらにレジスト材料としての可能性を調べた。CTB/PDPAEMA 系で得られた知見がこの系にも適用できる。

6.2. 実験方法

6.2.1 試料

(1) Poly[2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate] (PCzEMA)⁶⁾

(i) 2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate (CzEMA)の合成 自製した Cz と ethylene carbonate を *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMA)中で、水酸化ナトリウムを少量加えて還流し、9-hydroxyethyl carbazole (CzC₂H₄OH)を得た。CzC₂H₄OH と methacryloyl chloride (Aldrich)を 1,2-dichloethane と pyridine の混合溶液中で hydroquinone を少量加えエステル化して CzEMA を得た。

(ii) PCzEMA の重合 CzEMA の DMF 溶液に重合開始剤 AIBN を加え、これをアンプル中に脱気封管し、60 °C でラジカル重合した。得られた PCzEMA を塩化メチレンとメタノールで再沈殿して精製した。GPC による分子量 (ポリスチレン換算) $M_w = 48700$, $M_n = 26400$, $M_w/M_n = 1.84$ 。

(2) Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVCz) *N*-vinylcarbazole (Aldrich)に AIBN を加え、Bz 中 60 °C でラジカル重合した。分子量 $M_w = 230000$, $M_n = 100400$, $M_w/M_n = 2.29$ 。

(3) Poly(vinylcinnamate) (PVCi) PVA(和光純薬、重合度 500)と塩化シンナモイルを用いて Kodak 法により合成した。

6.2.2 フィルム試料の作製

(1) EtCz-CTB/PMMA フィルム

Ethylcarbazole (EtCz) (Aldrich), CTB (ナカライテスク)および PMMA(和光純薬工業) (モル比 1:1:1)の塩化メチレン溶液を 1 cm 石英セルの枝を付けた Pyrex 管中に脱気封管した。管内での溶媒蒸発操作により石英セル内面にフィルムをキャストした後、セルの枝部分を焼き切った。このドーブフィルム中の EtCz, CTB のモル濃度は、比重を 1.0 と仮定すると、各 1.62 mol/L である。

(2) CTB/PCzEMA フィルム

同様に、CTB と PCzEMA(モル比 1 : 1)の塩化メチレン溶液を Pyrex 管中に脱気封管して、1 cm 石英セルの内面にフィルムを作製した。

6.2.3 フィルム試料の吸収スペクトルの測定

フィルム照射は 100 W 高圧水銀灯(理工科学産業製, UVL-100P 型)を試料フィルムから 10

cm の距離に置いて行った。

紫外可視吸収スペクトルは島津分光光度計 UV1600 型を用いて測定した。低温から 20 °C まではドライアイス/MeOH (約 -70 °C)を入れた石英製ジュワービン中に石英セルを浸して自然昇温させ、20 °C 以上では島津 TCC コントローラに切り替えた。

6.2.4 レジストの作製

CTB/PCzEMA によるレジスト作製を試みた。CTB-PCzEMA(モル比 1 : 1)/クロロベンゼン溶液を用意した。また、感光度を比較するため、CTB-PVCz, 及び PVCi に増感剤として 5-nitroacenaphthene または Michler's ketone を添加したものの各クロロベンゼン溶液を用意した。各溶液は良好なレジスト膜が得られるよう濃度調整した。清浄な平版用アルミ板表面に各溶液を均一に塗布、乾燥した。焼き付けは 3 相カーボンアーク灯と真空密着焼き枠(大日本スクリーン製造)を用いて、テストパターンと Kodak photographic step tablet No. 2 を 2 min 焼き付けた。現像はトリクロロエチレンにより 3 min 行なった。

6.3 結果および考察

6.3.1 EtCz-CTB/PMMA フィルムの吸収スペクトル

PCzEMA のモデル化合物として EtCz を用いた。EtCz と CTB を PMMA 中に分散した脱気フィルムを用意した。これを低温で光照射して、昇温による吸収スペクトルの変化を追跡した。

Fig. 6.2A-C は EtCz-CTB/PMMA (モル比 1 : 1 : 1, PMMA はモノマー単位換算)フィルムを -50 °C で水銀灯で 60 s 照射し、照射後温度を徐々に上げたときの吸収スペクトル変化である。Fig. 6.2A は未照射から-25 °C まで、B は -20 °C から 20 °C まで、C は 30 °C から 70 °C までの変化を示す。A において、照射後 670 nm にブロードな吸収が生じ (スペクトル 2), このピークは -25 °C まで増加した (同 6)。この間、500 nm 付近にも弱いピークが生じはじめている。B では、-20 °C (同 7) から 20 °C (同 12) の間に 670 nm のピークが減少して消滅し、代わりに 610 nm にピークが現われてきた。また、500 nm の吸収は増加をつづけている。C では、600 nm のピークが少し減少するが 70 °C (同 15) まで残っている。また、500 nm のピークは減少して消滅している。

ここで、670 nm 及び 610 nm の吸収ピークについて考察する。Crystal Violet は *N,N*-dimethylaniline (DMA) の三量体と見なせる。また、Michler's hydrol blue は DMA の二量体と考えてよい。それぞれの吸収極大は 590 nm と 607.5 nm である⁷⁾。また、MDPA の三量体である TPMD-2 は 591 nm, その二量体 hydrol は 621 - 625 nm にそれぞれ吸収ピークがある⁵⁾。このように二量体より三量体の方が吸収極大波長が短くなる⁸⁾。

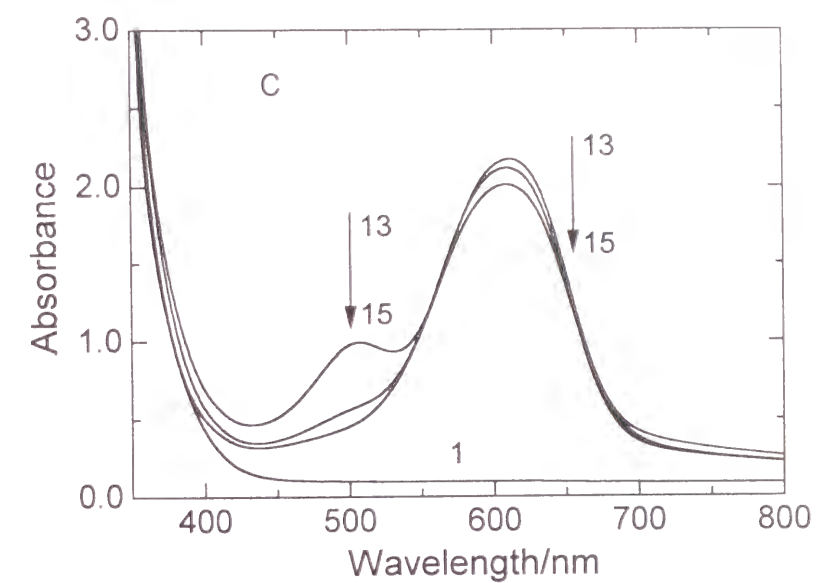
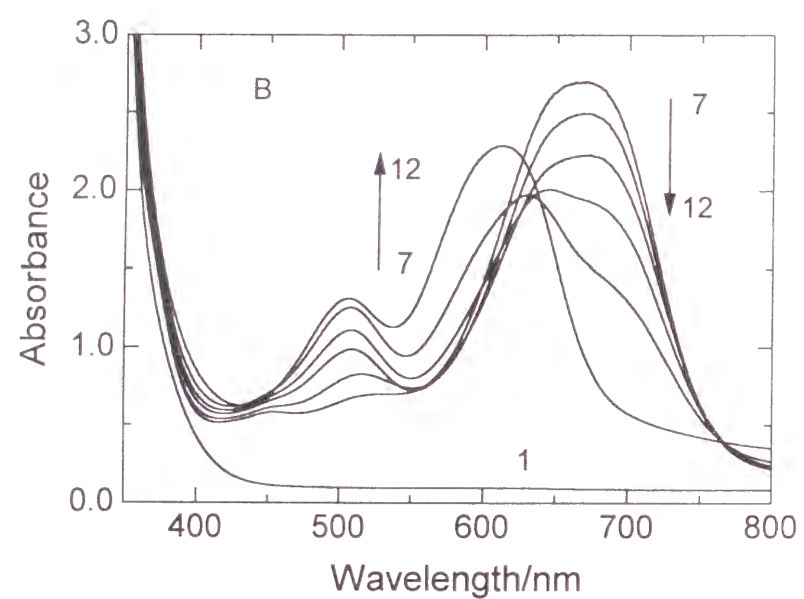
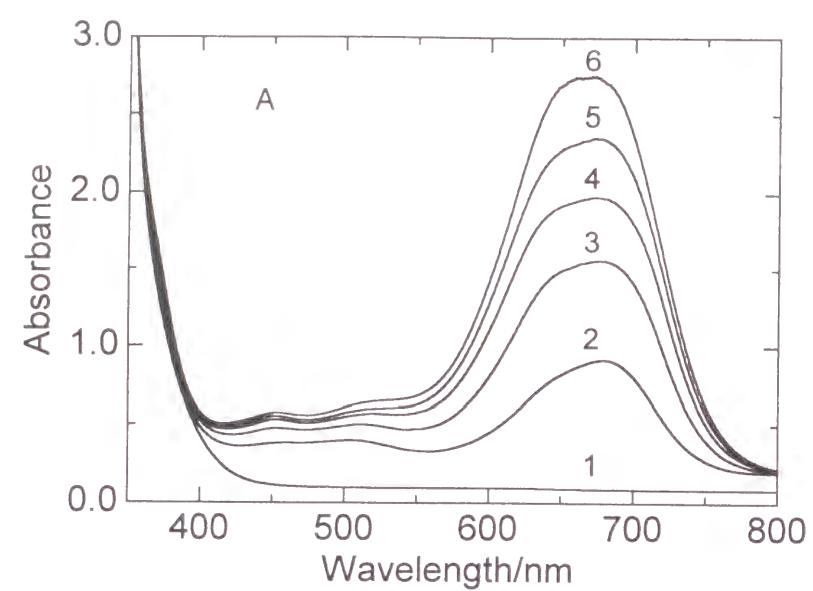


Fig. 6.2. Absorption spectra of EtCz-CTB/PMMA film (1 : 1 : 1, molar ratio; degassed). **A** (1) non-irradiated, (2) irradiated for 1 min at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a Hg lamp, then warmed up gradually to (3) $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, (4) $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, (5) $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, (6) $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, **B** (7) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, (8) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, (9) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, (10) $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, (11) $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, (12) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, **C** (13) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, (14) $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (15) $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the dark.

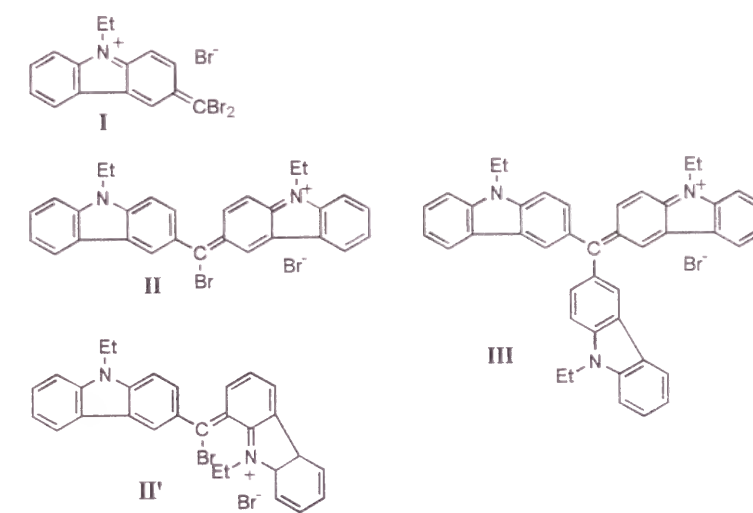


Fig. 6.3. Structures of tricarbazolylmethane dye **III**, its intermediates, **I** and **II**, and **II'**.

そこで、EtCz-CTB 系についても、DMA や MDPA 系と同じように考えることができる。すなわち、Fig. 6.3 に示すように、はじめにカチオン反応中間体 **I** が生じる。**I** は 350 nm 以下に吸収をもつとみられる⁹⁾。**I** の寿命は低温で長く、活性で二量体 **II** 生成の種となっている。この **I** が別の EtCz と反応して **II** が生じる。**II** はさらに別の EtCz と反応して **III** を生じる。**II** と **III** は *N* から *N'* まで共役していると考えられ、その共役系の長さは二重結合が 5 個もある。そこで 670 nm の吸収は EtCz 二量体である中間体 **II** のものであり、610 nm は EtCz 三量体 **III** に基づくものであると考えられる。MDPA-CTB 系では、**II** に相当する MDPA 二量体の吸収は 660 – 680 nm に現われる。

Fig. 6.2B で中間体 **II** は低温でしか存在できないことがわかる。この消滅する **II** がすべて **III** に変わるわけでない。MDPA-CTB 系では系中に存在する水と反応して、中心炭素の -CBr= が -CO- となったケトン化合物を生じる⁹⁾。ここでも **II** の一部は水の存在により **1** (式(6.6)参照)に変化すると考えられる。このケトン化合物の分取を試みた。EtCz-CTB/Bz 溶液を光照射して、反応生成物の種類を TLC で調べたところ、原料 EtCz の下側に 3 – 4 種類の生成物を見出した。これらを分取して **1** とみられる生成物を得た。この生成物の IR スペクトルは 795 cm⁻¹ と 1651 cm⁻¹ にそれぞれ強い吸収を示す。795 cm⁻¹ の吸収は 3-置換カルバゾールであることを意味し⁹⁾、1651 cm⁻¹ は C=O 基を示す。なお、この生成物については、他の分析法を用いて同定中である。

また、Fig. 6.2 の 500 nm の吸収は、二つの EtCz がそれぞれ 1 位と 3 位で -CBr= 基により結ばれた反応中間体 **II'** ではないかと推測する。**II'** であるとすれば、*N* から *N'* までの共役二重結合が 4 個であり、**III** の 610 nm に比べ約 100 nm 吸収波長が短いのは妥当である。シアニン色素において共役系の長さと吸収波長の関係は二重結合が一つ減ると約 100 nm 短波長側にシフトする⁷⁾。これから考えて、500 nm の吸収を **II'** とする推測は妥当であると考えられる。

6.3.2 CTB/PCzEMA フィルムの吸収スペクトル

Fig. 6.4 は CTB/PCzEMA フィルムを -60 °C で Hg 灯で 3 min 照射後、70 °C まで徐々に昇温させた吸収スペクトル変化である。(未照射と照射後スペクトルのベース濃度の差は冷却用ジュワーの挿入によるもの。) -60 °C で照射した後も長波長域の吸光度はほとんど増加しない (スペクトル 2)。0 °C 位まで変化が少ない (同 5)、10 °C で 670 nm の吸収がはっきりする (同 6)。

Fig. 6.4 で低温から 70 °C まで昇温すると、670 nm の吸収は増加していく。しかし、ピーク波長のシフトはなく、また濃度低下もみられない。一方、EtCz-CTB 系でみられた 500 nm の吸収はほとんどみられない。670 nm の吸収は EtCz-CTB 系の中間体 **II** と同様の吸収種によると考えられる。すなわち、PCzEMA を P-Cz と表わすと、P-Cz=CBr-Cz-P が生じると考えられる (後出の式(6.9)参照)。この二量体 -Cz=CBr-Cz- を **PII** と記す。中間体 **PI** (式(6.8)

参照)が生じていて、**PII** 生成の活性種となっていると考えられる。そして、**PII** は三量体生成へとすすむことがない。

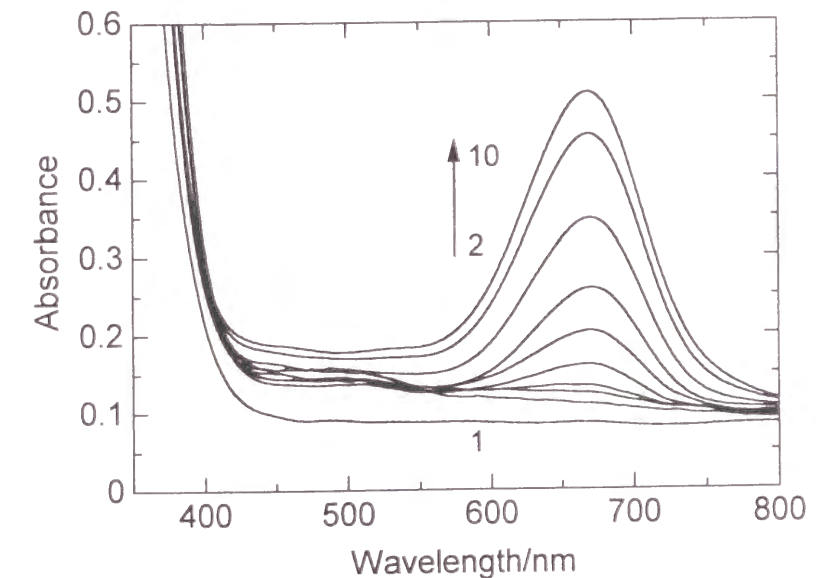


Fig. 6.4. Absorption spectra of CTB/PCzEMA film (1 : 1, molar ratio; degassed). (1) non-irradiated, (2) irradiated for 3 min at -60 °C with a Hg lamp, then warmed up gradually to (3) -40 °C, (4) -20 °C, (5) 0 °C, (6) 10 °C, (7) 20 °C, (8) 40 °C, (9) 60 °C, and (10) 70 °C in the dark.

この結果は、CTB/PDPAEMA 系とよく似ている。すなわち、DPA 基の場合も二量体生成までで、三量体へすすむことはなかった。これより、低分子の EtCz や DPA 類と CTB の系では二量体を経て三量体色素まで生成するが、PCzEMA や PDPAEMA 系では Cz 基や DPA 基は二量体までしか生成しない。井上らの CTB/PVCz フィルム系の色素生成でも 650 – 680 nm に吸収ピークがあるとしている²⁾。

EtCz-CTB/フィルム系では低温での照射直後から 670 nm のピークが立ち上がり -25 °C までに最高に達しているのに対して、CTB/PCzEMA 系では 0 °C 位から 670 nm が立上がる。EtCz-CTB/フィルム系で中間体 **I** は動きやすいとみられる。これに対し、CTB/PCzEMA 系では主鎖から比較的長い側鎖の先端に中間体 **PI** 基があるが、その動きはかなり拘束される。さらに **PII** のように二量化により架橋するとかさ高いクロモフォアはさらに動くことがむずかしくなり、他の Cz 基と三量体を生成するのに都合のよい位置をとることができないと考えられる。また、**II** が温度に対して極めて不安定であるのに対して、**PII** は 70 °C まで吸光度を増すほど安定な中間体といえる。しかし、この場合は脱気フィルム系であり、空

気中では水分の影響を受けることになる。

6.3.3 反応機構

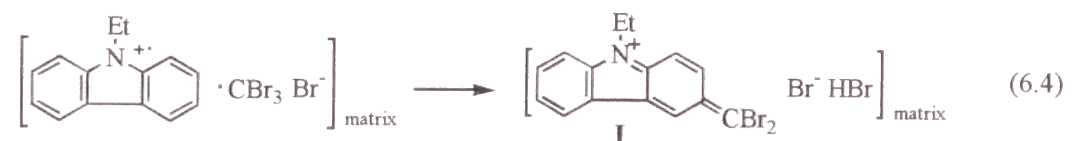
(1) 初期過程

ドープフィルム系では EtCz と CTB の濃度を高くして基底状態 CT 錯体(EtCz^{δ+}⋯CBr₄^{δ-})_{CT} を形成させないと、光反応の効率がわるい。したがって、この場合は CT 錯体励起により光反応が始まると考えられる。これにより励起状態 CT 錯体¹(EtCz⋯CBr₄)*が生じる ((6.1), (6.2)式)。¹(EtCz⋯CBr₄)*はポリマーマトリックス中で電荷分離して、EtCz⁺, •CBr₃, Br⁻が生じる (式(6.3))。

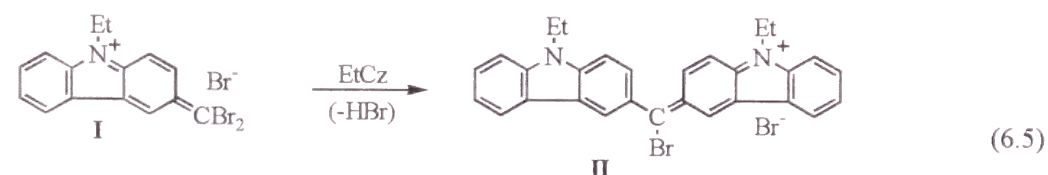


(2) 後続反応

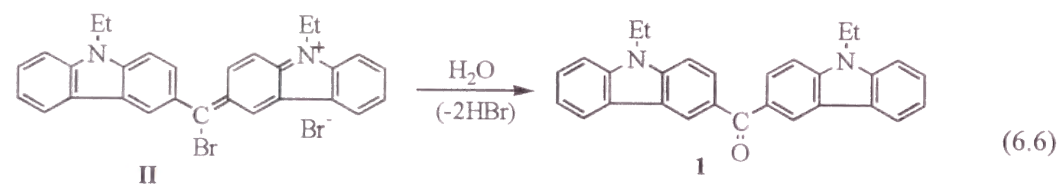
マトリックス内で EtCz⁺, •CBr₃, Br⁻は再結合して、反応中間体 **I** が生じる ((6.4)式)。



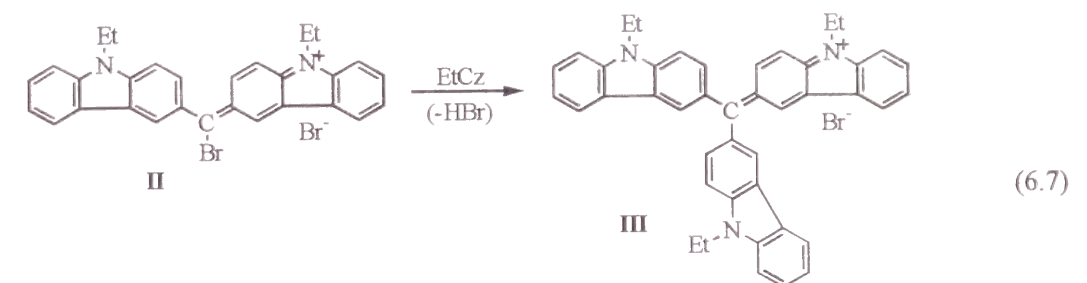
さらに **I** は他の EtCz と反応して二量体カチオン中間体 **II** を生じる ((6.5)式),



系中に水が存在すると、**II** の >CBr- 基は -CO- 基になり、化合物 **1** を生じる ((6.6)式)。



II がさらに他の EtCz と反応すれば、三量体色素 **III** をつくる ((6.7)式)。

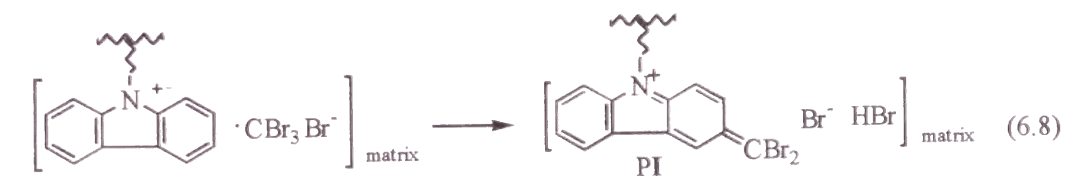


このように EtCz-CTB フィルム系の反応機構は、MDPA-CTB フィルム系と同様なスキームが考えられる。

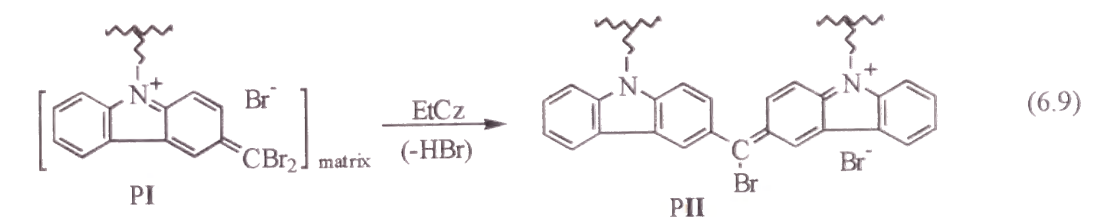
(3) CTB/PCzEMA 系の光反応

同様に、CTB/PCzEMA 系の反応機構が考えられる。CTB/PCzEMA フィルム系は黄色味を帯びていて基底状態 CT 錯体を形成している。したがって、この系の光反応も CT 励起と考えられる。初期過程は(6.1) – (6.3)式と同じである。主鎖および側鎖のメタクリレート部分がつくるマトリックス内で、電荷分離した P-Cz⁺, •CBr₃, Br⁻が再結合して、後続反応がはじまる。

まず、中間体 **I** に相当する **PI** が生じる ((6.8)式)。



さらに、**PI** は他のポリマーの Cz 基と反応して、二量体 **PII** を生じて主鎖が架橋される ((6.9)式)。



しかし、670 nm の吸収がシフトしないことから、二量体を生成するにとどまり、三量体を生じるには至らない。

6.3.4 フォトレジストへの応用

簡単な焼付け実験を行なった。平版用アルミ板に CTB/PCzEMA 液を塗布乾燥し、アー
ク灯で網点パターンを焼付けた。トリクロロエチレンで現像すると緑色の画像が得られた。
次に、感光感度を CTB/PVCz, ポリ桂皮酸ビニル(PVCi)に増感剤として Michler's Ketone ま
たは 5-nitroacenaphthene¹⁰⁾を添加した感光液と比較した。感度をステップタブレットで比較
した。その結果を Table 6.1 に示す。

Table 6.1. Photosensitivity of CTB/PCzEMA compared
with those of CTB/PVCz and PVCi systems.

	Steps
CTB/PCzEMA	6
CTB/PCzEMA, heated to 70 °C before development	7
CTB/PVCz	5
PVCi + Michler's Ketone	11
PVCi + 5-Nitroacenaphthene	12

PVCi: poly(vinylcinnamate). Irradiated by carbon arc
lamp through Kodak step tablet No. 2.

CTB/PCzEMA は PVCi + Michler's Ketone や PVCi + 5-nitroacenaphthene に比べると 5 - 6
段低感度である。また、CTB/PVCz と比べると、1 段ほど高かった。CTB/PCzEMA の架橋
反応を促進させるため、露光後 70 °C の恒温装置の中に 5 min 入れたのち現像すると、1 段
ほど感度が上がった。なお、ここで用いた PCzEMA と PVCz の分子量は、後者の方がは
るかに大きい。また、PCzEMA のガラス転移温度 T_g は 408 K¹¹⁾であり、PVCz の T_g は文
献値¹²⁾で 357 K, 423 K, 481 K とされる。したがって、両者をここで直接比較して議論す
ることはむずかしい。

Cz (あるいは EtCz) を CTB と共にポリマーフィルムにドーピングする系では Cz が高濃度にな
ると結晶化しやすい。ここでは Cz 基をポリマーに組込んだことにより結晶化すること
がなくなった。また、DPA をポリマーに組込んだ PDPAEMA 系ではアミン臭がするが、
PCzEMA では臭気も少ない。本システムはレジスト材料としての用途だけでなく、Cz 発
色団がもつ電導性などの特性を活かした用途も考えられる。

6.4 結 論

CTB/PCzEMA 系の光発色架橋反応を検討した。また、モデル系として EtCz-CTB/PMMA
系についても検討した。紫外光照射により、EtCz-CTB/PMMA 系では後続反応により EtCz 三
量体色素 III の生成まで進行する。EtCz の 3 位に CBr₂ が置換した中間体 I が生じ、I は別
の EtCz の 3 位と反応して中間体 II を生じる、さらに II は別の EtCz と反応して III とな

る。II の吸収は 670 nm, III は 610 nm である。CTB/PCzEMA 系では 670 nm の吸収がシフ
トしないことから、Cz 基二量体まで反応がすすむ。この二量化により主鎖どうしが架橋す
る。光架橋によるレジスト材料として利用できる可能性がみられた。

文 献

1) Sprague, R. H.; Fichter, H. L.; Wainer, E. *Photogr. Sci. Eng.* **1961**, 5, 8.
2) 加藤博久, 小門博, 井上英一 日化 **1972**, 2049.
3) 星野昭一郎 日本印刷学会論文集 **1973**, 14, 50.
4) 和田善男, 杉浦英晃, 大原, 伊藤紳三郎, 山本雅英 高分子論文集 **1997**, 54, 560.
5) 和田善男, 杉浦英晃, 伊藤紳三郎, 山本雅英 高分子論文集 **1997**, 54, 552.
6) Ohmori, S.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 815.
7) Gordon, P. F.; Gregory, P. *Organic Chemistry in Colour*; Springer-Verlag: Berlin, **1987**, pp 242-
252.
8) Zollinger, H. *Color Chemistry*; VCH: Weinheim, **1987**, pp 59-72.
9) 井波 章, 森本和久, 村上嘉信 日化 **1964**, 85, 880.
10) 角田隆弘 “新・感光性樹脂” 印刷学会出版部 **1981**, p 51.
11) Schneider, H. A. *Thermochim. Acta* **1984**, 72, 17.
12) Brandrup, J.; Immergut, E. H., Ed. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons: New York, **1975**, p
III-154.

第 III 部 ジブロモカルバゾリル基をもつ高分子系の 三重項エキシマー形成

第 7 章 ジブロモカルバゾリル基をもつメタクリ レートとメチルメタクリレート共重合体 の燐光スペクトル特性

7.1 緒 論

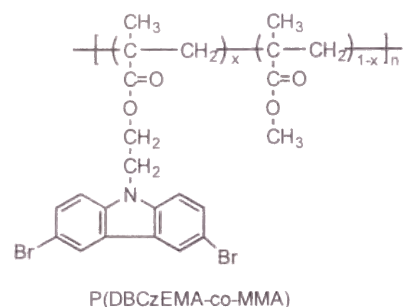
ポリ(9-ビニルカルバゾール)(PVCz)の光物理過程について多くの研究がなされてきた。一重項状態と同様に，三重項状態において，カルバゾール(Cz)発色団はエキシマーを形成するといわれている¹⁾。エキシマーとは励起された発色団と基底状態の発色団間で形成される励起二量体である。Burkhart らは PVCz フィルムでいくつかの三重項種が存在することを報告し，広い温度範囲についてその挙動を検討している²⁾。三重項状態の分光学的研究は，燐光が弱いため困難があり¹⁾，しばしば溶液系での三重項エキシマーの存在が論議を呼ぶことになる³⁻⁴⁾。

Cz の芳香環に臭素を置換すると一重項－三重項の項間交差の効率が極めてよくなるので，燐光スペクトルの観測が容易になる。横山らは poly(3,6-dibromo-9-vinylcarbazole) (PDBVCz) を用いて，ポリマー系における三重項エキシマーの燐光スペクトルを報告した⁵⁾。また最近，Starzyk と Burkhart は同じ PDBVCz について時間分解燐光法により詳しく検討した⁶⁾。このように 3,6-dibromocarbazole (DBCz)は三重項エキシマーを明瞭に形成する特別な発色団である。

我々はこれまでポリマー系の三重項状態の挙動を研究するのに，発色団を有するモノマーと分光学的に不活性なモノマーとのコポリマーを用いてきた⁷⁾。このようなコポリマーを利用することにより，発色団間相互作用をみることが可能である。ただし，発色団は統計的に均一な分布をしていると仮定している。この方法により三重項の相互作用を発色団濃度と関連付けて観測することができる。その一例として，carbazolylethyl methacrylate のホモポリマー (PCzEMA)やそれと methyl methacrylate (MMA) とのコポリマー系が挙げられる⁸⁾。通常， $n = 3$ 則により芳香族ビニルポリマーでは効率的にエキシマー形成がみられるが⁹⁾，このメタクリレートポリマーでは側鎖発色団がいくつかのスペーサー原子によっ

て隔てられて主鎖につながっているために励起三重項状態ではエキシマー発光が見られない。したがって、この系を用いることにより、三重項状態過程についてエキシマー形成を含め多くの知見を発色団濃度の関数として得ることができる。

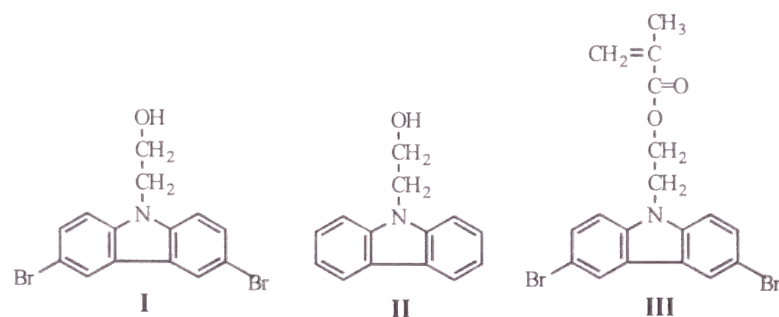
本章では、このコポリマーの手法を 3,6-dibromocarbazole 発色団に適用した。すなわち、DBCz をエチルエステルの形でメタクリレートポリマーに組込んだ。これを用いて剛体溶媒中とフィルム状態における励起三重項の挙動を検討した。PCzEMA の結果と比較することにより、励起三重項状態の光物理過程における重原子効果について明らかにすることが期待できる。



7.2 実験方法

7.2.1 試料

3,6-dibromo-9-(2-hydroxyethyl)carbazole (**I**). Cz と ethylene carbonate を dimethyl-formamide (DMF) 中で、NaOH を少量加え、4 h 還流することにより 9-(2-hydroxyethyl)carbazole (**II**) を合成した。反応物をベンゼンで抽出し、水で数回洗った。溶媒を除いた後、ヘキサンとベンゼンの混合溶媒で再結晶して **II** の針状結晶を得た：収率 64 %。文献¹⁰⁾の方法により、**II** の臭素置換を行ない **I** を得た。生成物をエタノールで再結晶した：収率 34 %。



2-(3,6-dibromo-9-carbazolyl)ethyl methacrylate (DBCzEMA) (**III**). **I** と methacryloyl chloride (Aldrich) を乾燥 1,2-dichloroethane とピリジン(10 : 1) 溶液中で、少量のヒドロキノンを加え、エステル化することによりモノマー **III** を合成した。反応物を溶液からベンゼン抽出して、希釈塩酸で洗い、数回水で洗った。溶媒を除いた後、粗生成物をベンゼンで再結晶し

て **III** を得た。収率 63 %；mp 170 – 172 °C。 ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.79 (s, 3H), 4.51 (s, 4H), 5.48 (m, 1H), 5.89 (s, 1H), 5.89 (s, 1H), 7.23 – 8.11 (m, 6H)。 Anal. Calcd for C₁₈H₁₅Br₂NO₂ (437.13): C, 49.45; H, 3.46; Br, 36.56; N, 3.21; O, 7.32 %. Found: C, 49.62; H, 3.52; Br, 36.40; N, 3.19; O, 7.38 %.

copolymer. methyl methacrylate (MMA) (和光純薬工業) を使用直前に減圧蒸留して用いた。DBCzEMA と MMA の各モノマーをベンゼン中に溶かし、少量の α,α'-azobisisobutyronitrile を加え、60 °C で重合させた。得られたコポリマー P(DBCzEMA-co-MMA) をベンゼンとメタノールとにより再沈殿を繰り返して精製後、真空乾燥した。Table 7.1 にコポリマーの組成、GPC で決定した分子量を示す。

2-methyltetrahydrofuran (MTHF). MTHF (Aldrich) をアルミナカラムに通した後、金属ナトリウムを入れて蒸留し、さらに真空蒸留した。

7.2.2 試料の作製

脱気した溶液試料及びフィルム試料について分光測定を行なった。フィルム試料の作製は、コポリマーをジクロロメタン(吸収スペクトル用、同仁化学研究所)に溶かし、5 mm 直径の石英管の枝を付けた Pyrex 管に入れ、脱気封管した。溶媒を徐々に蒸発させることにより石英管の内面にコポリマーのフィルムをキャストした。1 日間 Pyrex 部の溶媒を液体窒素で凍結させた後、石英管部を封じ切った。ホモポリマー PDBCzEMA はジクロロメタンに不溶なので、蒸留した THF をキャスト溶媒として用いた。コポリマーの MTHF 溶液試料は 1 × 10⁻⁴ DBCz unit mol L⁻¹ の濃度で Pyrex 管中に入れ、1 × 10⁻⁵ Torr 以下の減圧下で数回脱気を繰り返して封じた。

7.2.3 測定

吸収スペクトルは日立紫外可視分光光度計 200-20 型によった。蛍光および燐光スペクトルは日立蛍光分光光度計 MPF-4 型に燐光装置を付けて測定した。試料セルは石英製デュワーに入れ液体窒素で冷却した。燐光の減衰曲線は窒素レーザー(NDC 社, JH-500) と時間ゲート付光電子増倍管(浜松, R1333) を組み合わせた時間分解燐光測定装置で測定した。詳細は別報のとおりである^{7a)}。

7.3 結果および考察

側鎖発色団基をもつ共重合体フィルムについて一連の研究をしてきたが、固体フィルム中の発色団の三重項挙動は発色団間距離によってよく表わすことができる⁷⁾。Table 7.1 の第 4 欄に、フィルムの密度と組成から求められた発色団間の平均距離 *D* を示した。

Table 7.1. Composition, concentration (C) of the copolymer film, average distance (D) between chromophores in film, and molecular weight (M_w) of the copolymer.

sample no.	content (mol %)	C (unit mol L ⁻¹)	D (nm)	M_w^a (10 ³)
P(DBCzEMA- <i>co</i> -MMA) ^b				
1	0.1	0.012	5.18	52
2	4.2	0.44	1.56	40
3	5.9	0.59	1.41	28
4	7.2	0.69	1.34	28
5	9.4	0.86	1.25	31
6	15.2	1.21	1.11	31
7	100	2.75	0.85	9.6
P(CzEMA- <i>co</i> -MMA)				
1	1.2	0.14	2.28	87
2	4.4	0.49	1.50	100
3	9.2	0.95	1.20	100
4	15.3	1.44	1.05	104
5	31.1	2.42	0.88	113

^a Determined by GPC with reference to standard polystyrene. ^b The concentration and average distance were calculated assuming the film density is 1.20.

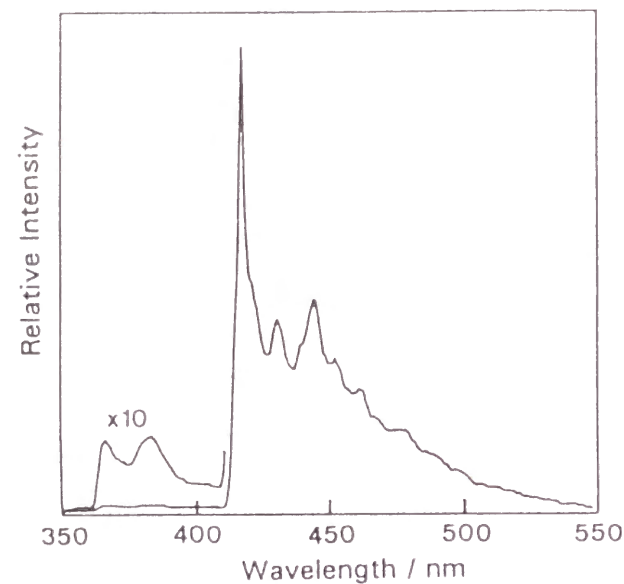


Fig. 7.1. Total emission spectra of sample No. 2 of P(DBCzEMA-*co*-MMA) in MTHF at 77 K. The sample was excited at 310 nm. The spectra were recorded with a bandwidth of 2 nm.

我々はすでに同様の carbazolyethyl methacrylate 共重合体 P(CzEMA-*co*-MMA)の三重項挙動について報告しており、これは Br 原子を除き同じ分子構造をもつものである。三重項特性における重原子効果を論じるために、Table 7.1 に P(CzEMA-*co*-MMA)の組成及びその他の値を載せている。発色団濃度 C 及び平均距離 D はフィルムでの三重項相互作用をみるのに良い尺度といえる。

Fig. 7.1 は P(DBCzEMA-*co*-MMA)の試料 No. 2 の MTHF 中 77 K での全発光を示す。弱い蛍光と強い燐光がみられる。臭素原子は一重項-三重項(S_1 - T_1)の項間交差の効率をよくするので、蛍光強度は非常に弱い。 S_1 - S_0 バンドが 365 nm にみられるが、これは Cz 発色団の S_1 - S_0 バンドより約 15 nm 長波長側にシフトしている。このシフトは多分 3,6-位が置換されたことによる影響とみられる。同じような影響がアルキル置換した Cz¹¹⁾や PDBVCz⁶⁾で観測されている。燐光スペクトル (T_1 - S_0) の 0-0 バンドは 416 nm にみられる。このピークの位置は孤立した DBCz 発色団の固有の値であり、分子間相互作用の大きさを判断する基準となる。

Fig. 7.2 は共重合体の MTHF 剛体溶媒中の燐光スペクトルを示す。すべての共重合体の 0-0 バンドはほぼ同じ 416 – 417 nm の波長範囲にあり、DBCz 濃度が増しても変化はみられない。しかし、PDBCzEMA ホモポリマーはわずかに赤方シフトしたスペクトルを示しており、発色団間で弱い相互作用が存在することを示唆する。

横山ら⁹⁾、またのちに Starzyk と Burkhardt⁶⁾は PDBVCz の燐光スペクトルを報告したが、これは三重項エキシマー形成による単一のブロードなバンドを示す。PVCz の場合は、発色団が直接主鎖についているので、立体配置的に強く相互作用することになる。PVCz の一重項状態では、強い相互作用により少なくとも 2 種類のエキシマーが存在し¹²⁻¹³⁾、また三重項エキシマーからのいくつかの発光種が Klöpffer¹¹⁾や Burkhardt ら²⁾によって報告されている。PDBVCz についても同様に三重項エキシマーがみられる⁶⁾。PDBVCz のスペクトルと比べると、本題のポリマーである PDBCzEMA における相互作用はかなり弱く、スペクトルが長波長側にわずかに約 3 nm シフトするだけである。この種を「浅いトラップ」と呼んで、三重項エキシマーと区別する^{7b)}。これまでの研究で、Cz 基が主鎖から数個のスペーサー原子によって隔てられているようなメタクレートポリマーが一重項エキシマーを形成しないことが知られている⁸⁾。このように構造を変えることにより、発色団を三重項状態における強い相互作用から解放し、ホモポリマーでさえ浅いトラップしか形成しないようにすることができる。

一方、ポリマーフィルムのように凝縮した相では、光物理的な挙動はエネルギー移動やエキシマー形成のような分子間過程によって支配される。Fig. 7.3 はコポリマーフィルムの燐光スペクトルを示す。DBCz 濃度の増加と共に、スペクトルはブロードになる。 0.86 mol L^{-1} (試料 No. 5)より高濃度ではスペクトルの形はエキシマー的になっている。ここで特に二つの点が注目される。第一は未置換の Cz 発色団の場合に比べて、Br 置換では燐光のエキシマーバンドがモノマーのバンドからわずかにシフトしていないことである。

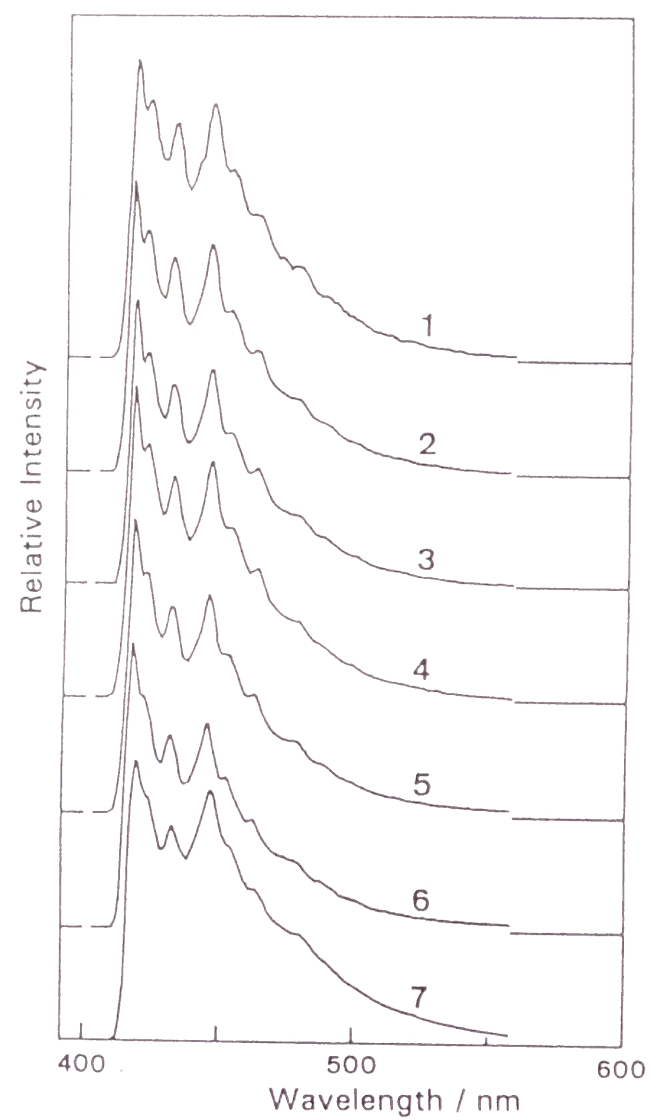


Fig. 7.2. Phosphorescence spectra of P(DBCzEMA-*co*-MMA) and PDBCzEMA in MTHF at 77 K. For numbers, see Table 7.1. The samples were excited at 358 nm.

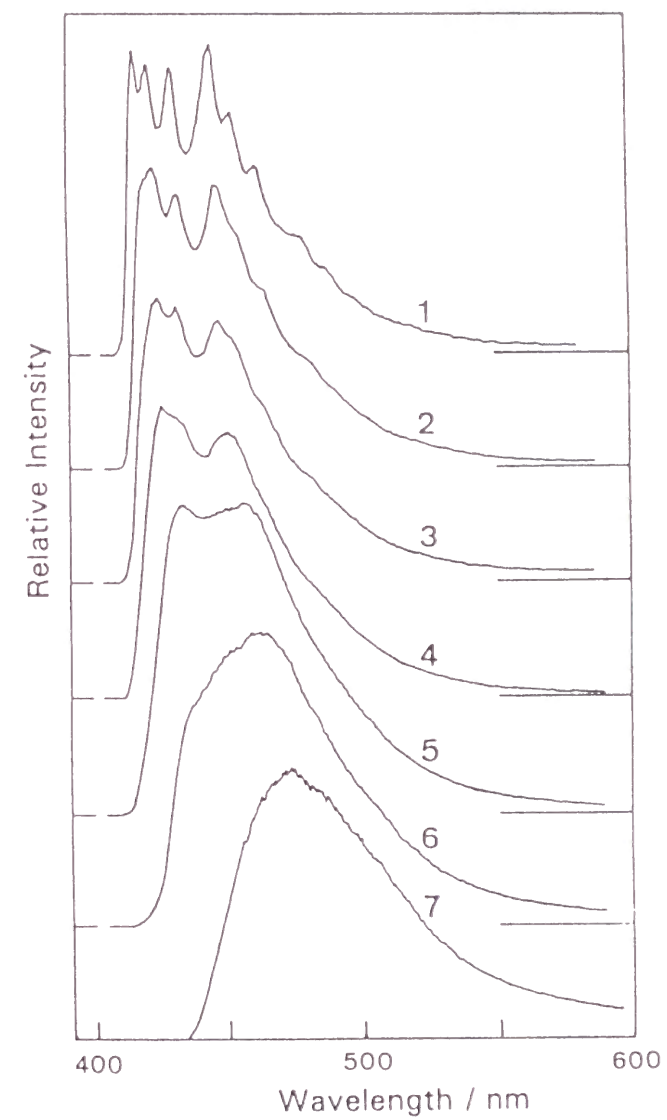


Fig. 7.3. Phosphorescence spectra of P(DBCzEMA-*co*-MMA) films at 77 K. For numbers, see Table 7.1. The samples were excited at 358 nm.

Table 7.2 に三重項エキシマーのピーク波長を示す。PDBCzEMA ホモポリマーの値は 475 – 485 nm である。これは P(CzEMA-co-MMA) フィルムの 505 – 515 nm に比べかなり短波長である。これは三重項エキシマーの安定化エネルギーが未置換の Cz 発色団より小さいことを意味する。現段階ではこの現象について正確な理由ははっきりとしないが、臭素原子のかさ高さが Cz 発色団が安定な三重項エキシマーに適当な立体配置を取ることを妨げていると考えられる。臭素原子の van der Waals 半径は約 0.2 nm であり¹⁴⁾、これはメチル基の大きさに匹敵する。

第二の重要な特徴として、燐光スペクトルのブロード化がかなり低濃度の試料からみられることである。Table 7.2 は、いろいろな含有量のコポリマーフィルムについて、モノマー発光および浅いトラップ発光の各 0-0 バンドを示す。Fig. 7.3 で、0.44 mol L⁻¹ のフィルム ($D = 1.56$ nm) ですでに、スペクトルはブロードになっている。

Table 7.2. Wavelength of the 0-0 band of phosphorescence.			
	sample concn (unit mol L ⁻¹)	λ (MTHF) (nm) ^a	λ (film) (nm)
P(DBCzEMA-co-MMA)			
1	0.012 (5.18) ^b	416	417
2	0.44 (1.56)	417	423
3	0.59 (1.41)	416	424
4	0.69 (1.34)	416	425
5	0.86 (1.25)	417	433
6	1.21 (1.11)	417	462
7	2.75 (0.85)	419	475 – 485
P(CzEMA-co-MMA)			
1	0.14 (2.28)	412	412
2	0.49 (1.50)		414
3	0.95 (1.20)		422
4	1.44 (1.05)		480 – 485
5	2.42 (0.88)		505 – 515

^a Wavelength at the maximum of excimeric emission. ^b The values in parentheses are the average distance, D , between chromophores in nanometers.

Fig. 7.4 は P(DBCzEMA-co-MMA) フィルムのモノマー発光の波長での燐光の減衰曲線を示す。この濃度で速い減衰がみられ、発色団間相互作用とモノマー三重項状態の消光があることを示している。CzEMA コポリマーが高濃度(0.95 unit mol L⁻¹, $D = 1.20$ nm)で相互作用しはじめる^{7a)}ことを考慮すると、DBCz 発色団の相互作用する距離は Cz のそれより大きいといえる。三重項状態の相互作用は主に各発色団の分子軌道の重なりによる短距離の相互作用によって起こる。置換臭素による広がった電子雲が DBCz 三重項の長い相互作用距離に関係しているとみられる。

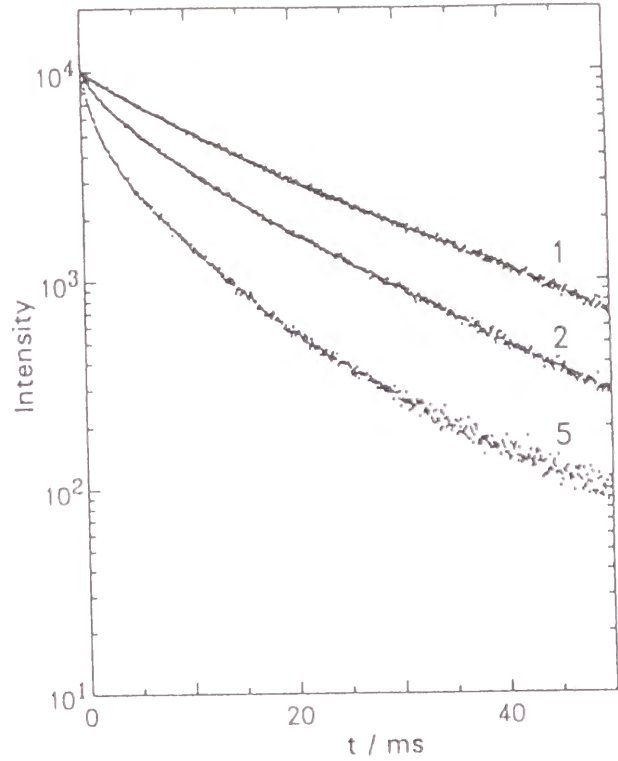


Fig. 7.4. Phosphorescence decay curves of P(DBCzEMA-co-MMA) films observed at 420 nm at 77 K. For numbers, see Table 7.1. The samples were excited at 337 nm.

7.4 結 論

Cz 環への重原子の置換により S₁-T₁ および T₁-S₀ の項間交差が大きくなり、強い燐光強度が得られた。また発色団間相互作用については、臭素原子はより長い相互作用距離とより弱い安定化エネルギーをエキシマー状態にもたらした。これらの結果は臭素原子のかさ高さと広がりをもつ電子雲によって解釈される。より詳細な機構について議論するため、次章において時間分解燐光分光法による速度論的分析を行った。

文 献

- 1) (a) Klöpffer, W.; Fischer, D. *J. Polym. Sci., Part C* **1973**, 40, 43. (b) Rippen, G.; Kaufmann, G.; Klöpffer, W. *Chem. Phys.* **1980**, 52, 165. (c) Klöpffer, W. *Chem. Phys.* **1981**, 57, 75. (d) Klöpffer, W. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1981**, 366, 373.
- 2) (a) Burkhart, R. D.; Aviles, R. G. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1897. (b) Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1983**, 16, 820. (c) Burkhart, R. D.; Dawood, I. *Macromolecules* **1986**, 19, 447. (d) Chakraborty, D. K.; Burkhart, R. D. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4797. (e) Burkhart, R.

- D.; Chakraborty, D. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4143. (f) Chakraborty, D. K.; Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1990**, 23, 121.
- 3) Lim, E. C. *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 8.
- 4) Nickel, B.; Prieto, M. F. R. *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1986**, 150, 31.
- 5) Yokoyama, M.; Funaki, M.; Mikawa, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 372.
- 6) Starzyk, F. C.; Burkhart, R. D., *Macromolecules* **1989**, 22, 782.
- 7) (a) Ito, S.; Katayama, H.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1988**, 21, 2456. (b) Ito, S.; Numata, N.; Katayama, H.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1989**, 22, 2207. (c) Katayama, H.; Ito, S.; Yamamoto, M. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1991**, 4, 217. (d) Katayama, H.; Tawa, T.; Ito, S.; Yamamoto, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 2743. (e) Katayama, H.; Tawa, T.; Haggquist, G. W.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1993**, 26, 1265.
- 8) (a) Ito, S.; Yamashita, K.; Yamamoto, M.; Nishijima, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 117, 171. (b) Ohmori, S.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 815.
- 9) Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3163.
- 10) 井波 章, 森本和久, 村上嘉信, 日化, **1964**, 85, 880.
- 11) (a) Ito, S.; Takami, K.; Yamamoto, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, 10, 79. (b) Ito, S.; Takami, K.; Tsujii, Y.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 2666.
- 12) Johnson, G. E. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 4697.
- 13) Itaya, A.; Okamoto, K.; Kusabayashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 2082.
- 14) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University: Ithaca, NY, **1960**.

第 8 章 ジブロモカルバゾリル基をもつメタクリレート共重合体フィルムにおける三重項エキシマー形成挙動

8.1 結 論

高分子固体の三重項状態の光物理過程は、光機能性ポリマーを利用するという応用目的の観点からだけでなく、光物理的かつ基礎的観点からも論議の的となってきた¹⁻³⁾。高分子固体は凝縮相における三重項挙動を理解するのに有用である。凝縮相では発色団が高濃度でマトリックス中に埋められ固定されている。この濃度は発色団間相互作用を生じるに十分であり、高分子固体では発色団は微結晶化したり、凝縮したりしないで、統計的に均一に分散しているとみられる⁴⁾。

この十年間ほどに、多数の研究によって、励起三重項状態の発色団は容易に隣接する発色団と相互作用し、その結果、相互作用エネルギーの大小によって「三重項トラップ」や「三重項エキシマー」を形成するということが明らかにされてきた³⁻⁵⁾。いろいろな発色団系の中でも、3,6-dibromocarbazole (DBCz)は三重項エキシマーを形成しやすい特異な発色団である。芳香環に重原子を置換することにより、一重項-三重項の項間交差の効率が著しく高まり、燐光スペクトルの測定が容易になる。横山らは、poly(3,6-dibromo-9-vinylcarbazole) (PDBVCz)について、MTHF 剛体溶媒中で三重項エキシマーの形成を初めて報告した⁶⁾。最近、Starzyk と Burkhart はこの PDBVCz 系を時間分解法により詳細に研究し、三重項状態のモノマー発光の他に少なくとも 2 種類のエキシマー種が存在することを示した⁷⁾。

前章で、メタクリレートポリマーの側鎖に DBCz 発色団をつけたコポリマーについて検討した⁸⁾。これは発色団濃度と関連させて三重項の相互作用を観測できるので便利で有効な方法である。すなわち、発色団どうしの平均距離を変えながら光物理過程を検討することができる。このポリマーは主鎖と発色団との間にスペーサー原子があるにもかかわらず、固体フィルム中で DBCz 基のモル分率が 10 %以上の濃度になると三重項エキシマーを示した。この結果から DBCz 発色団は、未置換の Cz 発色団に比べ、長い相互作用距離をもち、三重項状態で弱い安定化エネルギーをもつといえる。ポリマー固体における三重項安定化の機構と過程を明らかにするため、時間分解法で速度論的解析をすることが望ましい。本章では、DBCz 発色団をもつコポリマーの時間分解燐光分光測定を行なった。また、過渡吸収分光測定法により直接観測した三重項エネルギーの捕捉と緩和過程について述べる。

8.2 実験

8.2.1 試料

3,6-dibromo-9-(2-hydroxyethyl)carbazole と methacryloyl chloride (Aldrich)をエステル化して 2-(3,6-dibromo-9-carbazolyl)ethyl methacrylate (DBCzEMA)モノマーを合成した。市販のカルバゾール (Cz) は不純物として benzocarbazole などを含むので、研究室で合成したカルバゾールから合成した。合成法は別に報告している⁸⁾。methyl methacrylate (MMA, 和光純薬工業)は使用前に減圧蒸留し精製した。これらのモノマーを重合開始剤 α,α' -azobisisobutyronitrile を用いてベンゼン中 60 °C で共重合した。得られたコポリマー P(DBCzEMA-co-MMA)はベンゼンとメタノールで再沈殿を繰返し精製した。ホモポリマー PDBCzEMA はベンゼンに不溶なので、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で重合した。

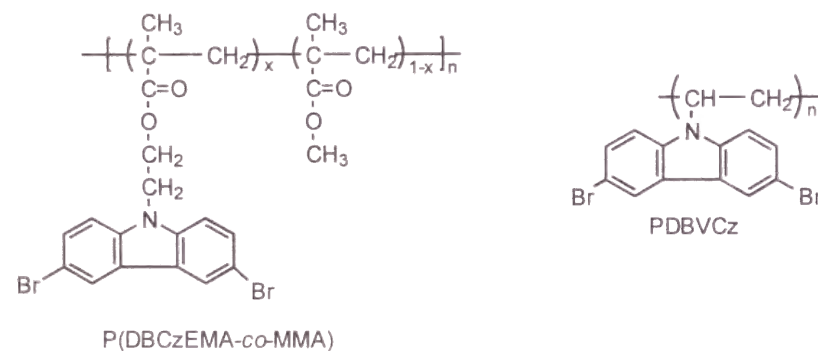


Table 8.1. Compositions and molecular weight (M_w) of the copolymers.

sample no.	content (mol %)	M_w^a (10^3)	sample no.	content (mol %)	M_w^a (10^3)
1	0.20	71	5	15	74
2	0.98	74	6	20	78
3	4.9	78	PDBCzEMA	100	98
4	10	68			

^a Determined by GPC with reference to standard polystyrene.

Table 8.1 はコポリマーの組成と GPC で決定した分子量を示す。以下、これらのコポリマーを Table 8.1 に示した試料番号で呼ぶことにする。

コポリマーフィルムはそのジクロロメタン(同仁化学研究所, 吸収スペクトル測定用)溶液を石英板上にキャストし, 真空乾燥することにより作製した。ホモポリマーはジクロロメタンに不溶なので, 蒸留したテトラヒドロフラン(THF)を用いてキャストした。フィルム厚さは平均約 10 μm である。

溶液での三重項-三重項吸収スペクトルの測定には, コポリマーを, 蒸留した THF また

は 2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) に溶解し, 脱気した。308 nm の吸光度が約 1 になるよう濃度調整した。

8.2.2 測定

定常状態の燐光スペクトルは日立蛍光分光光度計 850 型に燐光測定装置を付けて測定した。石英製の真空容器の液体窒素中に試料を浸した。時間分解燐光スペクトルおよび過渡吸収スペクトルの測定には, エキシマーレーザー光学系を使用した。その詳細については別報のとおりである⁹⁾。試料は Questek 2110 型 XeCl エキシマーレーザーの 308 nm パルス光で励起した。燐光発光は SPEX Model 1681C 分光器に付けた Princeton Instruments Model IRY-700-S/B diode array で検出した。diode array は発振器によって作られたトリガーパルスおよび信号によって駆動した。信号はコンピュータで 200 回以上積算し平均化処理を行った。過渡吸収スペクトルは同一装置で測定し, キセノンアーク灯をプローブ光源として用いた。

温度制御は閉鎖ヘリウム系 (APD Cryogenics) によって行った。銅製試料ホルダーを付けた銅チップを冷却し, 石英円盤上の試料は銅ホルダーと別の銅リングの間に挟み, ネジとインジウムガasketでしっかりと固定した。

8.3 結果および考察

8.3.1 定常状態燐光スペクトル

初めに定常状態の分光測定で観測した P(DBCzEMA-co-MMA)フィルムの三重項挙動について述べる⁸⁾。Fig. 8.1 はコポリマーフィルムの発光スペクトルである。これは通常の蛍光分光光度計で測定した。スペクトルはほとんどが燐光成分である。臭素の重原子効果により, S_1 から T_1 への効率的な項間交差が生じる。この結果, 蛍光の量子収率は未置換の Cz 発色団に比べ極端に少なくなっている。コポリマーを用いることにより, 発色団濃度, すなわち, コポリマーフィルムにおける発色団間距離の関数として三重項の相互作用を観察することができる。DBCz 濃度が増加するにつれ, スペクトルはブロードになり, その形はエキシマー的スペクトルになる。さらに濃度が増加するとスペクトルは長波長側にシフトする。これらの事実から DBCz 基は三重項状態でエキシマーを形成することがわかる。モノマーバンドに比べて, 最大強度の波長がシフトして, 発色団間平均距離が減少すると相互作用が強くなることがわかる。

三重項の挙動を決める二つの要素が考えられる。一つはエキシマーサイトの形成確率であり, そこでは二つの隣接する発色団が相互作用して三重項状態が安定化するような立体配置に固定される。もう一つは発色団間のエネルギー移動である。発色団間で三重項エネルギーの効率的な移動が起こり, エキシマーサイトのような低いエネルギーレベルをもつサイトへ三重項エネルギーが効率的に流れていく。発色団濃度の増加は, これら二つの要

素の双方にプラスに影響する。ここでの主な目的は過渡分光測定法を用いて、これら三重項種の存在を明確にし、孤立したモノマー状態のサイトからより安定なエキシマーサイトへ励起エネルギーが緩和するプロセスを直接過渡吸収により示すことである。

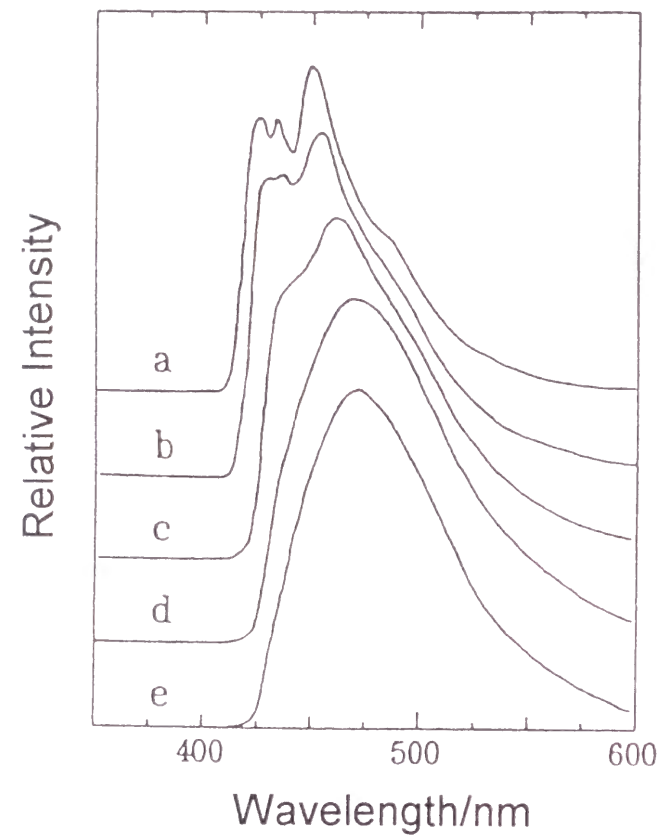


Fig. 8.1. Emission spectra of P(DBCzEMA-*co*-MMA) film at 77 K: (a) No. 2 (0.98 mol %), (b) No. 3 (4.9 mol %), (c) No. 4 (10 mol %), (d) No. 5 (15 mol %), and (e) No. 6 (20 mol %). The samples were excited at 330 nm, and the spectra were recorded with a bandwidth of 2 nm.

8.3.2 過渡燐光スペクトル

Fig. 8.2 はコポリマーフィルム No. 2 (0.98 mol %)の過渡燐光スペクトルを示す。スペクトル a は 25 K で、b は 77 K で測定した。遅延時間は励起パルスから 1.5 μ s に設定してある。420 – 430 nm 付近の発光種はモノマーの三重項状態 $^3M^*$ である。スペクトル b – d は 77 K での種々の遅延時間でのスペクトルを示し、時間範囲が増すとわずかにブロードになっている。このコポリマーフィルムに関しては発色団間の相互作用が弱く時間経過によるスペクトル変化を見ることはできない。すなわち、発色団は孤立しているように振る舞う。

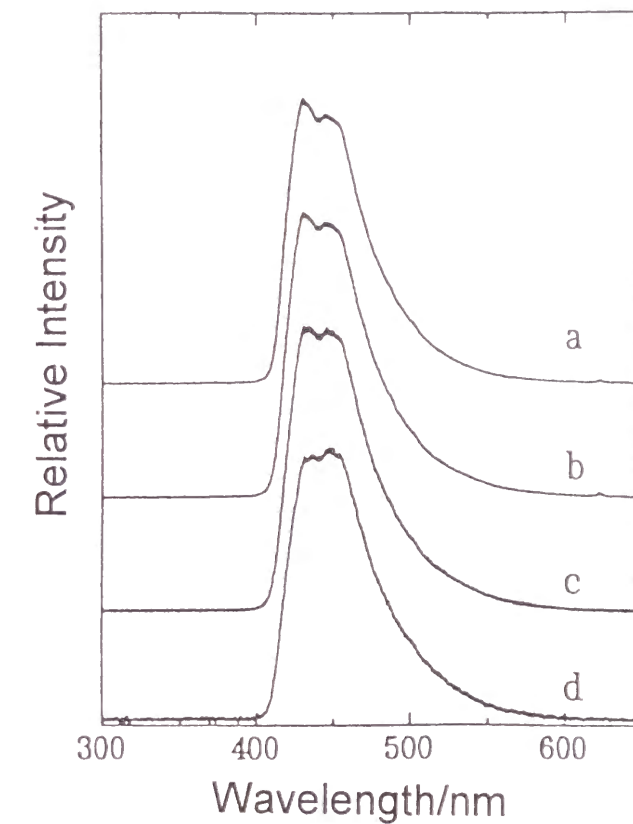


Fig. 8.2. Time-resolved phosphorescence spectra of P(DBCzEMA-*co*-MMA) film No. 2: (a) at 25 K using a delay time of 1.5 μ s after excitation, (b) at 77 K with the same delay time, (c) at 77 K with a 700- μ s delay time, and (d) at 77 K with a 7-ms delay. All spectra were recorded with a gate time of 800 μ s and accumulated 200 times.

試料 No. 4 (10 mol %)の時間分解スペクトルはモノマー状態とエキシマー状態の境界ともいえる挙動を示した。すなわち観測時間領域と温度によって、スペクトルの形が $^3M^*$ からエキシマー的発光に変わった。Fig. 8.3 は 25 K でのスペクトルを示し、a ではモノマー的発光が主であり、エキシマー発光は 460 nm にみられるがわずかである。詳細にみると、No. 2 のフィルムのスペクトルに比べ、モノマー発光は長波長側に少しシフトしている。これは隣接発色団が弱く相互作用して、浅い $^3T^*$ トラップの形成を示している。時間とともにエキシマー的発光成分は大きくなり、7 ms 後には、主である 460 nm 発光の長波長側の肩となって、510 nm 付近に発光が見えてくる。最大強度が 460 nm と 510 nm にあるこれらのエキシマー種をそれぞれ E1 および E2 と名付ける。温度を 77 K に上げると、熱活性化によってスペクトル変化が促進された。

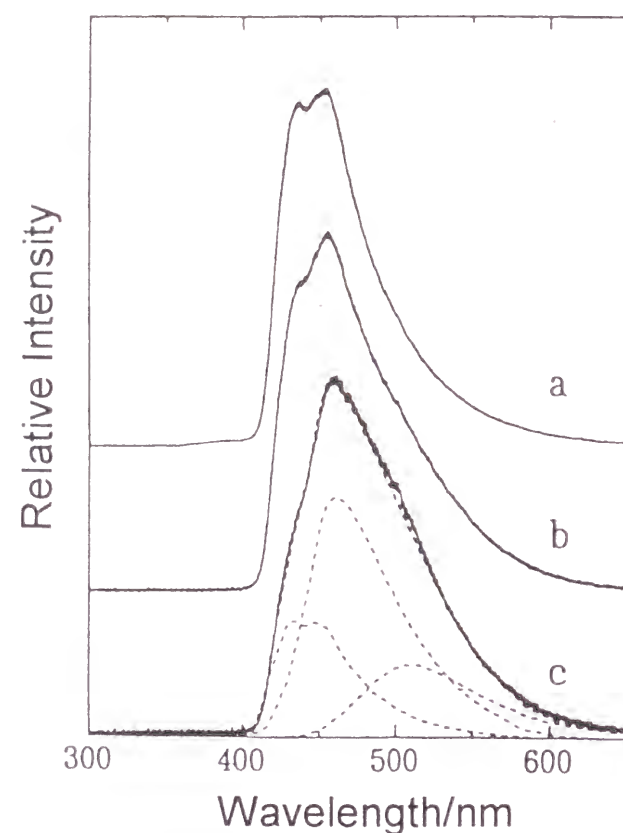


Fig. 8.3. Time-resolved phosphorescence spectra of P(DBCzEMA-co-MMA) film No. 4 at 25 K with a delay time of (a) 1.5 μ s, (b) 700 μ s, and (c) 7 ms, using a 800- μ s gate.

Fig. 8.4 のスペクトルは Fig. 8.3 と同じ試料であるが、77 K で測定している。スペクトル a はすでに E1 に変化しており、c のように、その後は E2 が主になっている。したがって、時間および温度の関数として三つの明確な種があることがわかる。これらのスペクトルを T, E1, および E2 の成分に分けることを試みた。T と E2 のスペクトルの形は Fig. 8.2 と Fig. 8.5 から採用した。これらはそれぞれ主としてモノマーおよび深いエキシマー発光である。fitting の手順として、まず E1 のスペクトルを Fig. 8.3 の b および c から見積もった。次に、観測された各スペクトルがこれら基準となるスペクトルの和で表現できるように、その割合を決定した。

結果を Fig. 8.3c と 8.4c に点線で示す。実際のスペクトルとのよい一致がみられ、これら 3 成分が系中に存在する三重項種を表わしているといえる。高濃度の試料は時間および温度の全域で E2 の発光だけを示した。

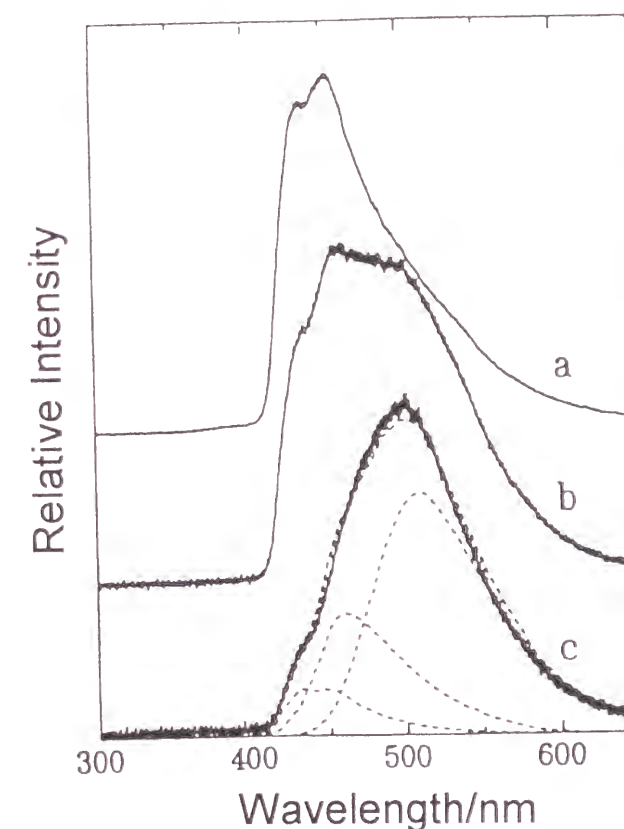


Fig. 8.4. Time-resolved phosphorescence spectra of P(DBCzEMA-co-MMA) film No. 4 at 77 K with a delay time of (a) 1.5 μ s, (b) 700 μ s, and (c) 7 ms, using a 800- μ s gate.

Fig. 8.5 は試料 No. 5 (15 mol %)および PDBCzEMA ホモポリマーのフィルムを示す。最低エネルギー準位への励起子の流れはこの時間分解能では速すぎて観測できない。

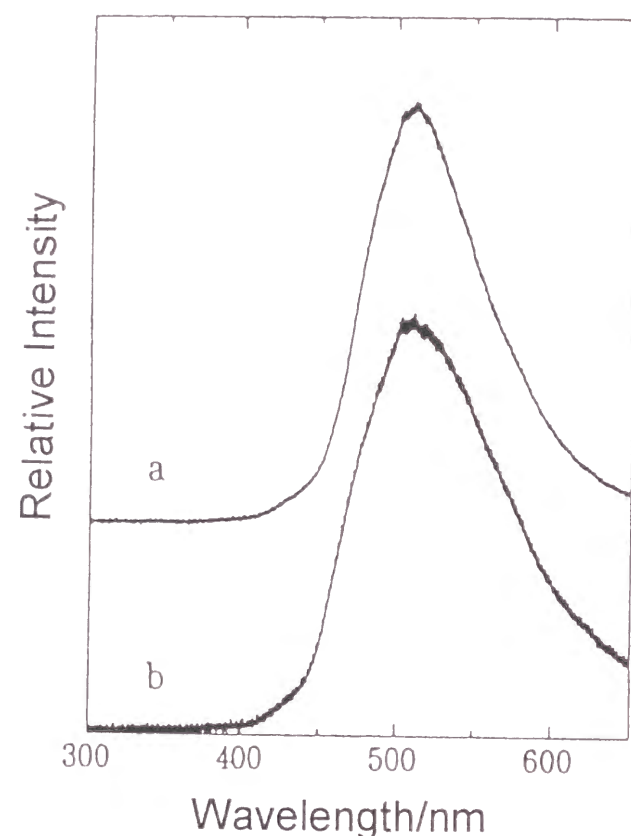


Fig. 8.5. Time-resolved phosphorescence spectra of (a) P(DBCzEMA-co-MMA) film No. 5 and (b) a PDBCzEMA film at 25 K. The spectra were recorded with a delay time of 1.5 μ s and a 800- μ s gate. Spectrum a was accumulated 200 times, and b was accumulated 400 times.

ここで観測された三重項種について、以前に報告された三重項種と比べて論じてみる。横山らは PDBVCz の MTHF 剛体溶媒中での燐光スペクトルを報告した⁶⁾。スペクトルは 460 nm 付近にピークを持つブロードなエキシマー発光を示した。Burkhart らはこの化合物について時間分解分光法で詳細に研究して、少なくとも三つの発光種、すなわち、最高強度が 448, 473 501 nm にある発光種を見出している⁷⁾。448-nm 種をモノマーまたは弱く相互作用している発色団 (T) と帰属し、473-nm 種はエキシマー的な深いトラップ (E)、また 501-nm 種はこの系における未知のトラップ成分としている。

ポリマーの構造がまったく異なるが、ここでのコポリマー P(DBCzEMA-co-MMA) のスペクトルは、これらのスペクトルとまったく同じである。発光種の同定にあたっては試料中

の不純物について考慮しなければならないが、異なる出所の Cz を用いて別々にコポリマーを合成しても両方の合成物は同じ結果を与えた。さらに E1 と E2 の成分比はコポリマーフィルムのキャスト条件に依存した。またエキシマー発光の最高部の波長位置は条件により異なった。このことはキャスト方法が固体マトリックスでの発色団のパッキングの仕方に影響することを示唆している。これらの事実から、Fig. 8.2 – 8.5 の三重項種は DBCz 発色団から生じていて、E1 と E2 の深いトラップは DBCz の三重項エキシマーであると結論できる。

三重項エキシマーの立体配置(configuration)について論争がある^{2,10-12)}。理論的計算は三重項エキシマーの立体配座(conformation)は一重項エキシマーで認められている芳香環の平行なサンドイッチ構造とはまったく異なると予測している¹³⁻¹⁴⁾。二つの発色団の幾何配置についての三重項状態のポテンシャル曲線によれば、三重項エキシマーは厳密に平行な配置をとる必要はないとされる。この特性がおそらく三重項状態でみられるかなり広い波長域でのエキシマー発光をもたらすのだろう。スペクトルは一重項エキシマーに比べるとブロードである⁵⁾。特に、アモルファスなポリマーフィルムでは、発色団は隣接発色団といろいろな空間的配置をとりながら、固体マトリックス中で安定して固定されている。またこの空間的配置の多様性がブロードなエキシマー発光に寄与しているとみられる。

しかし、DBCz 発色団は二つの明確なエキシマー E1 と E2 を示した。しかもこれらの形はポリマー構造が全く異なるのに PDBVCz と類似している。これらの結果は発色団が互いに近づくとき好ましい配置が存在することを示唆している。これについて一つ可能な説明は Cz 環についた臭素原子の立体障害である。臭素原子の van der Waals 半径は 0.2 nm であり、これはメチル基のそれと同等である¹⁵⁾。嵩高さが発色団をある種の三重項状態の相互作用が生じるような選択的な配置に強制させるのかもしれない。

8.3.3 三重項-三重項 (T-T) 吸収スペクトル

T-T 吸収スペクトルが三重項状態について重要な情報を与えてくれる。しかし、通常フィルム試料の過渡吸収スペクトルを測ることは難しい。なぜなら、フィルムが薄いので、プローブ光の通過距離が短いし、また強力なレーザー光がフィルム試料を破壊してしまうからである。幸い本実験では同じ cryogenics と diode array システムを用いてコポリマーフィルムの T-T 吸収スペクトルを測定することができた。スペクトルは溶液試料に比べてノイズが多いが、カルバゾール三重項に相当する波長域に明確な吸収バンドが現れた。

Fig. 8.6 はコポリマーNo. 4 フィルムの 25 K における励起後いろいろな遅延時間での吸収スペクトルを示す。上述のように、この試料は T と E の中間的な発光スペクトルを示した。励起パルスから 270 – 410 ns という早い時間領域で、三重項のモノマーの状態の吸収バンドが 420 nm 付近に観測できた。このバンドは急激に減少し、8 μ s 後では、広い波長域にわたってブロードな構造のない吸収スペクトルに変化した。

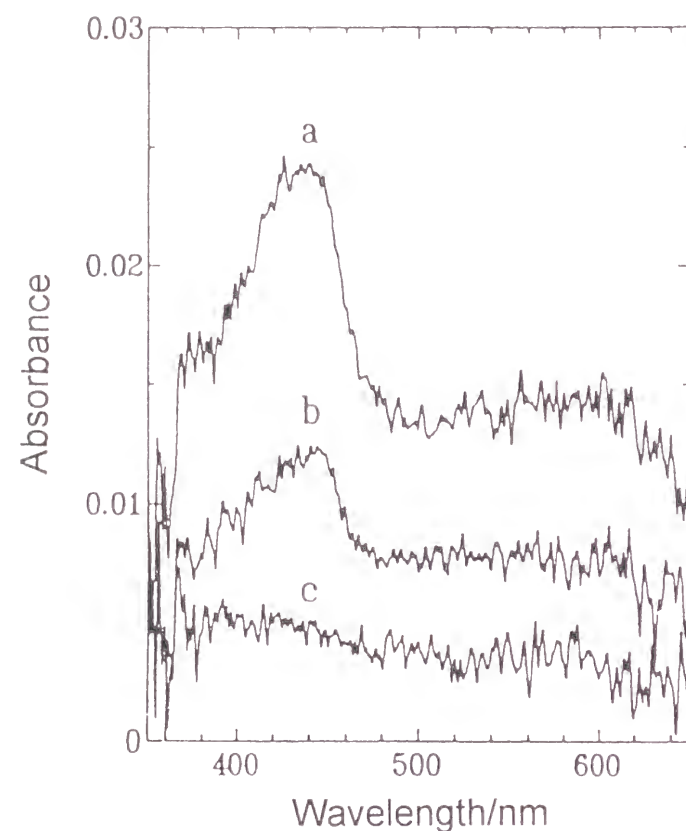


Fig. 8.6. Transient absorption spectra of P(DBCzEMA-*co*-MMA) film No. 4 at 25 K with a delay time of (a) 270 ns, (b) 8 μ s, and (c) 650 μ s, using a 140-ns gate.

Fig. 8.6 の励起種の帰属を確かなものにするために、MTHF 剛体溶媒中(25 K)で No. 2 の T-T 吸収スペクトルを測った。ここでは発色団は互いに作用することはできない。Fig. 8.7a にそのスペクトルを示す。Fig. 8.7b のスペクトルは THF 溶液中で、溶媒である THF の融点よりわずかに高い 170 K で測定した。これら二つスペクトルの形は Fig. 8.6a と同じであり、したがって Fig. 8.6 の a と b の種はコポリマーの三重項モノマー状態であると帰属できる。Fig. 8.7c は PDBCzEMA ホモポリマーの THF 中 170 K でのスペクトルを示す。発色団の高い局所濃度により、励起直後の初期段階でも吸収は非常に弱くブロードである。

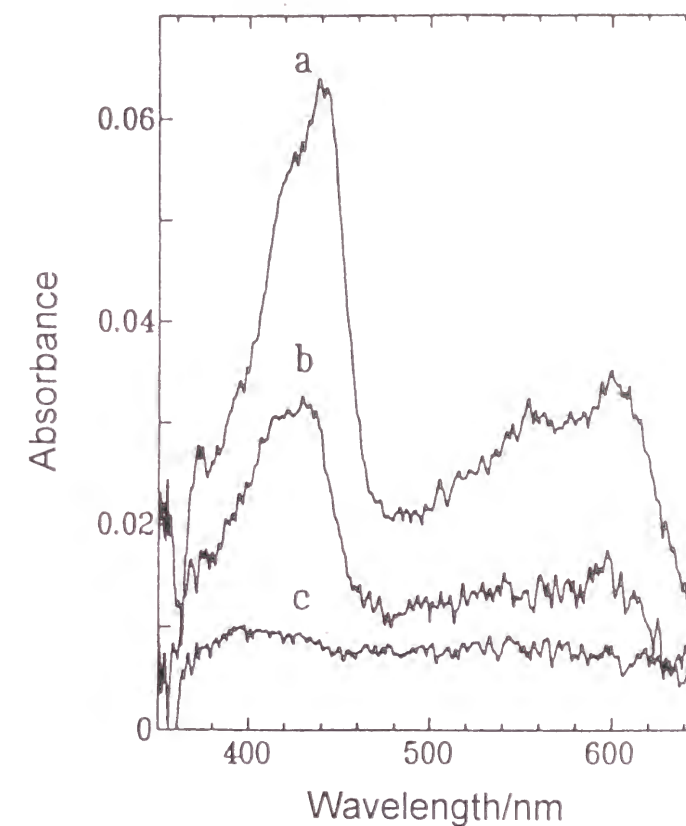


Fig. 8.7. Transient absorption spectra of (a) P(DBCzEMA-*co*-MMA) No. 2 in MTHF rigid glass at 25 K, (b) P(DBCzEMA-*co*-MMA) No. 2 in THF solution at 170 K, and (c) PDBCzEMA homopolymer in THF solution at 170 K. All spectra were recorded with a delay time of 270 ns using a 140-ns gate.

Fig. 8.8 の室温で測定した過渡吸収スペクトルでも、三重項状態の相互作用が観察できる。ここでも PDBCzEMA ホモポリマーはブロードな T-T 吸収スペクトルを示している。これらの実験結果から、Fig. 8.6c で残っている吸収を安定化した三重項の吸収と帰属でき、これは多分三重項エキシマー形成によるものである。

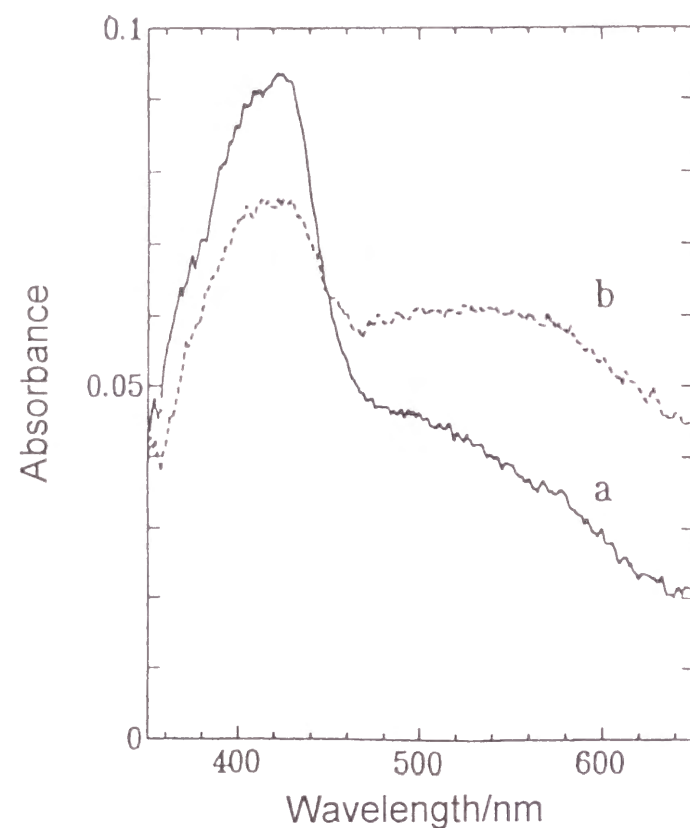


Fig. 8.8. Transient absorption spectra in THF solution at room temperature: (a) P(DBCzEMA-co-MMA) No. 2 and (b) PDBCzEMA.

The spectra were recorded with a delay time of 1 μ s using a 140-ns gate.

コポリマーフィルムでみられる T-T 吸収バンドは主としてモノマー状態であり、過渡吸収法ではエキシマー状態について詳細な知見は得られないだろう。レーザー励起によってつくられる励起状態のほとんどが三重項励起子の消滅過程によって基底状態へ戻ることになり、したがって、これらの種の燐光は観測できたとしても、トラップサイトとエキシマーサイトの三重項濃度は小さすぎるため、過渡吸収を十分な S/N 比で検出することはできなかった。

8.4 結 論

時間分解分光測定により、これまで定常光測定では重複して観測されていたいくつかの三重項状態の発光種が明確に分離されて示された。得られた各成分のスペクトルは MTHF 剛体溶媒中で測定された PDBVCz のそれらとほとんど同じであった。メタクリレートコポリマーに付いている DBCz 発色団は、いくつかのスペーサー原子で主鎖につながっているため、より分子間的に振る舞うだろうと考えられるにもかかわらず、結果は、PDBVCz と DBCzEMA コポリマーの双方において、DBCz 発色団はエキシマー状態で非常に似た立体配置をもつことがわかった。これはおそらく芳香環が互いに接近するとき、臭素原子の立体障害から生じているものと考えられる。結果的に、この DBCz 発色団はコポリマーフィルムで二つの明確なエキシマーを示した。

強力なレーザー励起で三重項励起子の速い T-T 消滅が生じたので、三重項種間のエネルギーの流れについて正確な時定数を決定することは困難であった。T-T 吸収測定でみられるように、三重項エネルギーのほとんどが T-T 消滅過程で消費される。しかし、時間と共に三重項モノマー状態からエキシマー状態へと三重項種が変化するのがみられ、その過程は熱的活性化によって促進された。これらの結果はエネルギー的に安定なサイトにおける捕捉(trapping)と開放(detraping)の繰返し過程によって、高分子固体における三重項状態が決定されるという速度論的スキームと一致していた⁵⁾。

文 献

- 1) (a) Klöpffer, W.; Fischer, D. *J. Polym. Sci., Part C* **1973**, 40, 43. (b) Rippen, G.; Kaufmann, G.; Klöpffer, W. *Chem. Phys.* **1980**, 52, 165. (c) Klöpffer, W. *Chem. Phys.* **1981**, 57, 75. (d) Klöpffer, W. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1981**, 366, 373.
- 2) Klöpffer, W. *EPA Newsl.* **1987**, 29, 15.
- 3) (a) Burkhardt, R. D.; Aviles, R. G. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1897. (b) Burkhardt, R. D. *Macromolecules* **1983**, 16, 820. (c) Burkhardt, R. D.; Dawood, I. *Macromolecules* **1986**, 19, 447. (d) Chakraborty, D. K.; Burkhardt, R. D. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4797. (e) Burkhardt, R. D.; Chakraborty, D. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4143. (f) Chakraborty, D. K.; Burkhardt, R. D. *Macromolecules* **1990**, 23, 121.
- 4) (a) Ito, S.; Yamashita, K.; Yamamoto, M.; Nishijima, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 117, 171. (b) Ohmori, S.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 815.
- 5) (a) Ito, S.; Katayama, H.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1988**, 21, 2456. (b) Ito, S.; Numata, N.; Katayama, H.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1989**, 22, 2207. (c) Katayama, H.; Ito, S.; Yamamoto, M. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1991**, 4, 217. (d) Katayama, H.; Tawa, T.; Ito, S.; Yamamoto, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 2743. (e) Katayama, H.; Tawa, T.; Haggquist, G. W.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **1993**, 26, 1265.

- 6) Yokoyama, M.; Funaki, M.; Mikawa, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 372.
- 7) Starzyk, F. C.; Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1989**, 22, 782.
- 8) Wada, Y.; Ito, S.; Yamamoto, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11164.
- 9) Haggquist, G. W.; Burkhart, R. D. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2576.
- 10) Lim, E. C. *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 8.
- 11) Waldmann, J.; Von Schutz, J. U.; Wolf, H. C. *Chem. Phys.* **1985**, 92, 1.
- 12) (a) Locke, R. J.; Lim, E. C. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134, 107. (b) Locke, R. J.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6017.
- 13) Schweitzer, D.; Colpa, J. P.; Behnke, J.; Hausser, K. H.; Haenel, M.; Staab, H. A. *Chem. Phys.* **1975**, 11, 373.
- 14) Chandra, A. K.; Lim, E. C. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 45, 79.
- 15) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University: Ithaca, NY, **1960**.

第 9 章 ジブロモビニルカルバゾールオリゴマーの 燐光スペクトルと三重項エキシマー形成機 構

9.1 緒 論

芳香族ビニルポリマーは側鎖に芳香族基(発色団)を高密度にもつ。この発色団が光励起されることによりさまざまな光物理現象が生じる。エキシマー形成もその一つである。Burkhart らは poly(9-vinylcarbazole) (PVCz) とその関連ポリマーの三重項エキシマー形成について報告している¹⁻⁴⁾。しかし、一般的に三重項エキシマーの観測は困難を伴う。それは三重項エキシマーを示す燐光スペクトルがブロードで極めて発光も弱いため、不純物による影響を受けやすいからである。横山らは poly(3,6-dibromo-9-vinylcarbazole) (PDBVCz) の燐光スペクトル(MTHF, 77 K)で 460 nm にピークをもつ強い発光を示す三重項エキシマーを観測した⁵⁾。この DBCz 発色団は三重項エキシマー観測に都合よい発色団である。臭素の重原子効果により、DBCz の励起一重項状態 (S_1) から励起三重項状態 (T_1) への項間交差の量子収率がほぼ 1 と極めて効率的である。2-methyltetrahydrofuran (MTHF) 中 77 K において DBCz の蛍光発光はほとんどみられず、強い燐光発光が得られる。

Starzyk と Burkhart は時間分解法により PDBVCz の三重項エキシマーを 3 成分に分解した⁶⁾。PDBVCz の燐光スペクトル (MTHF, 77 K) は三重項エキシマーを示すのに対して、第 7 章で述べたように、DBCz 基が主鎖から離れている PDBCzEMA の燐光スペクトル (MTHF, 77 K) はモノマー的であった⁷⁻⁸⁾。したがって、PDBVCz の立体構造が三重項エキシマー形成能を大きく支配していることは間違いない。

本章では、PDBVCz の三重項エキシマー形成の機構を明らかにするために、主鎖の長さが異なる一連の DBVCz オリゴマー (OliDBVCz) を用意し、重合度の大きさによる燐光スペクトルの変化を観測した。また、モノマーモデル化合物である 3,6-dibromoethylcarbazole (DBEtCz), 二量体モデルである 2,4-bis(3,6-dibromocarbazoly)pentane (2,4-BDBCzPe) の燐光スペクトルも観測し、これらのデータをもとに三重項エキシマーの構造について考察した。

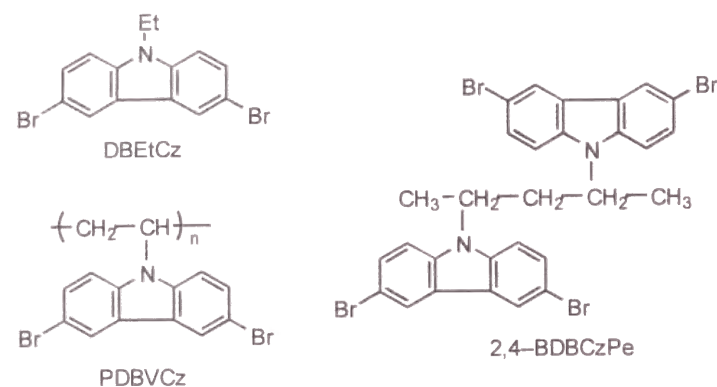


Fig. 9.1. Structures of DBEtCz, 2,4-BDBCzPe and PDBVCz.

9.2 実験

9.2.1 試料

3,6-Dibromoethylcarbazole (DBEtCz): 文献⁹⁾により, 9-ethylcarbazole (EtCz; Aldrich)の3,6-位を臭素置換した. 得られた粗生成物をメタノールで再結晶した. Calcd for $C_{14}H_{11}NBr_2$ (353.05): C, 47.63; H, 3.14; N, 3.97; Br, 45.26 %, Found: C, 47.53; H, 2.89; N, 3.69; Br, 45.04 %.

Rac/meso-2,4-bis(3,6-dibromocarbazolyl)pentane (2,4-BDBCzPe): 2,4-pentanediol (東京化成工業)から2,4-di(tosyloxy)pentaneを合成した. この2,4-di(tosyloxy)pentaneとsodium 3,6-dibromocarbazoleから2,4-BDBCzPeを得た¹⁰⁾. これをテトラヒドロフラン (THF) とメタノールで再結晶して精製した. この2,4-BDBCzPeは*rac*体および*meso*体の異性体混合物である. ¹HNMR スペクトルにおいて, $\delta = 1.43$ (d, CH_3 , *rac*) および 1.58 (d, CH_3 , *meso*)の積分比から, この混合物は*rac*体 : *meso*体 $\approx 0.6 : 0.4$ から成っている^{10, 11)}. Calcd for $C_{29}H_{22}N_2Br_4$ (718.12): C, 48.50; H, 3.09; N, 3.90; Br, 44.51 %, Found: C, 47.97; H, 3.16; N, 3.80; Br, 42.47 %.

Poly(3,6-dibromovinylcarbazole) (PDBVCz): (i) DBVCzモノマーの合成 Czの3,6-位を臭素置換してDBCzを得た. 文献⁹⁾の方法により, DBVCzモノマーを合成した.

(ii) PDBVCz(r)の合成 DBVCzモノマーのトルエン溶液に重合開始剤 α, α' -azobisisobutyronitrileを加え, アンプル中に脱気封管したものを60 °Cでラジカル重合した. 得られたオリゴマーをGPCにより分取した.

(iii) PDBVCz(c)の合成 DBVCzモノマーをトルエンに溶かし, 重合開始剤として三弗化ホウ素ジエチルエーテル錯体 $((C_2H_5)_2O \cdot BF_3)$ を少量加えて, 室温でカチオン重合をおこなった. トルエンをエバポレーターで除去したのち, オリゴマーを分取した.

*OliDBVCz(r)*および*OliDBVCz(c)*の分取: 前記のPDBVCz(r)およびPDBVCz(c)反応物からGPCにより, 各オリゴマー成分を分取した. GPCは東ソーHLC-802-UR型に低分子用カラムを2本連結して使用した. PDBVCz(r)反応物のGPCチャートの低分子域にいくつかのピークがみられた. それぞれを, DBEtCzおよびダイマーモデル化合物1,3-BDBCzPrを基準として,

重合度 $n = 3, 4, 5, 6, 7-8$ と帰属し, 分取した. 同様に, PDBVCz(c)反応物について, $n = 3, 4, 5, 6, 7-8$ を帰属分取した. しかし, $n = 6$ 成分以上の分離は困難であり, 5量体以上のオリゴマーでは若干の隣接重合度のものが混入している.

2-Methyltetrahydrofuran (MTHF): MTHF (Aldrich)はアルミナカラムを通した後, 金属ナトリウムを入れて蒸留したものを用いた.

9.2.2 測定試料の準備

燐光スペクトルを測定するために, 各試料はMTHF溶液とし, 360 nmの吸光度が0.3になるよう濃度を調整した. これを5 mm ϕ Pyrexアンプルに入れ, 1×10^{-5} Torr以下で脱気封管した.

9.2.3 測定及びデータ処理

吸収スペクトルは島津UV1600分光光度計によった. 燐光スペクトルは日立蛍光分光光度計MPF-4型に燐光付属装置を付けて測定した. 試料セルは石英Dewar中の液体窒素(77 K)で凍結した.

化合物の立体配置 (configuration) および立体配座 (conformation) の作図および発色団間距離の計算にはCS ChemOfficeソフトを用いた.

9.3 結果および考察

9.3.1 DBEtCz, 2,4-BDBCzPe および PDBVCz の燐光スペクトル

Fig. 9.2A, B, CにDBEtCz, 2,4-BDBCzPeおよびPDBVCz(r)の燐光スペクトル(MTHF, 77 K)をそれぞれ示す.

DBEtCzはモノマー発光である. 0-0バンドが419 nmにみられ, 434 nm, 447 nmに振動構造によるピークが観測される. 一方, 2,4-BDBCzPeも0-0バンドが419 nm, 433 nm, 447 nmに振動バンドを示し, 波長はDBEtCzと同じである. しかし, 419 nmに対する447 nmのピーク比 I_{447}/I_{419} は2,4-BDBCzPeの方が大きい. これは2,4-BDBCzPe分子内で2個のDBCz基がわずかながら相互作用しているため, 各振動バンド間の遷移確率が変わったものと考えられる. しかし, PDBVCzが465 nmにピークをもつブロードなエキシマー燐光を示すのに対して, ダイマーモデルである2,4-BDBCzPeはモノマー発光的である. Br置換されていない*meso*-dicarbazolylpentane (DCzPe)あるいは*rac*-DCzPeは溶液中で一重項のサンドイッチエキシマーや部分重なり型エキシマーをつくるが¹⁰⁻¹¹⁾, 77 K剛体マトリックス中では相互作用が弱くてエキシマーとはならない. これはBr化された2,4-BDBCzPeでも同じであった.

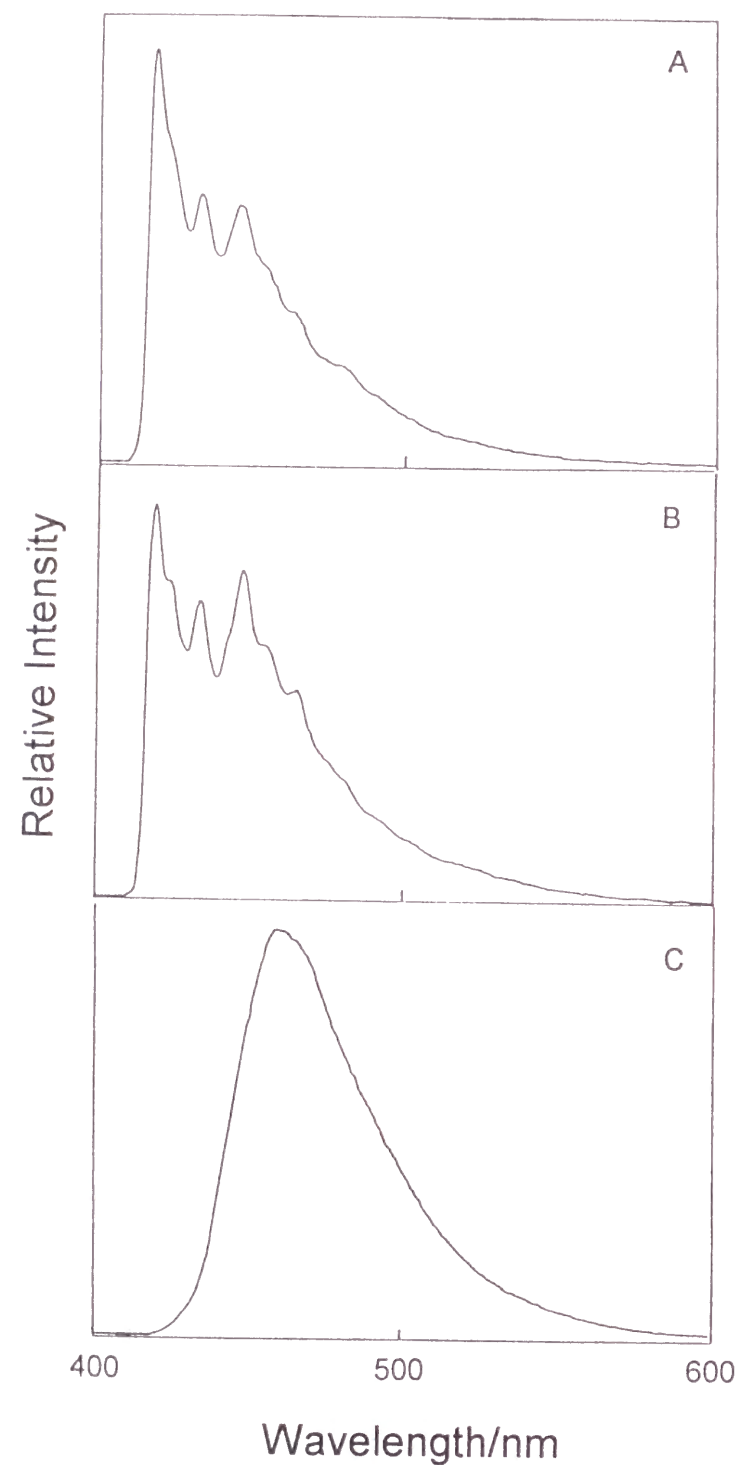


Fig. 9.2. Phosphorescence spectra of (A) DBEtCz, (B) 2,4-BDBCzPe and (C) PDBVCz(r) in MTHF at 77 K.

9.3.2 OliDBVCz(r) および OliDBVCz(c) の燐光スペクトル

二量体が弱い相互作用を示すもののモノマー的燐光スペクトルを与えることがわかった。それでは PDBVCz が何量体から三重項エキシマーを形成するのかは、エキシマー形成確率と関連して興味あるテーマである。これを知るには鎖長の異なる OliDBVCz の燐光スペクトルを観測すればよい。PDBVCz(r) および PDBVCz(c) を用意し、GPC で重合度(n)の異なる OliDBVCz(r) および OliDBVCz(c) を分取し、燐光スペクトルを測定した。

PDBVCz(r) および PDBVCz(c) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (*o*-dichlorobenzene- d_4 , 140 °C) を測定した。PDBVCz の主鎖メチレンは syndiotactic および isotactic に対してそれぞれ $\delta = 2.0 - 2.2$ ppm および 1.5 - 1.6 ppm に共鳴信号を示す¹²⁾。両者の面積比を求めることにより、PDBVCz(r) は syndiotactic / isotactic = 0.74 / 0.26 であった。同様に、PDBVCz(c) は、syndiotactic / isotactic = 0.63 / 0.37 となった。Br 化されていない PVCz では、PVCz(c): 0.5 / 0.5 および PVCz(r): 0.75 / 0.25 と求められているが、PDBVCz(r) と PDBVCz(c) の場合にはラジカル重合とカチオン重合で立体構造上の差異はそれほど大きくないと考えられる。

Fig. 9.3 に 2,4-BDBCzPe, OliDBVCz(r) ($n = 3, 4, 5, 6, 7 - 8$) および PDBVCz(r) の燐光スペクトルを示す。励起波長は 360 nm である。 $n = 3$ の 0-0 バンドは少し弱くなっているが、モノマー的発光である。 n が大きくなるにつれて、各スペクトルの 0-0 バンドは急激に弱まる。 $n = 6$ から $n = 7 - 8$ にかけて振動構造がなくなり、三重項エキシマー発光が主になっている。

Fig. 9.4 に 2,4-BDBCzPe, OliDBVCz(c) ($n = 3, 4, 5, 6, 7 - 8$) および PDBVCz(c) の燐光スペクトルを示す。OliDBVCz(c) も OliDBVCz(r) と似たスペクトル変化を示す。 $n = 4, 5, 6$ で両者を比べると、OliDBVCz(c) の方がわずかにエキシマーをつくりやすい傾向にある。NMR から得られたそれぞれの syndiotactic / isotactic 比から考えて、*meso* 成分を多く含む OliDBVCz(c) の方がよりエキシマーを形成しやすいと考えられるが、DBVCz(r) と DBVCz(c) の差はほとんどないと判断される。

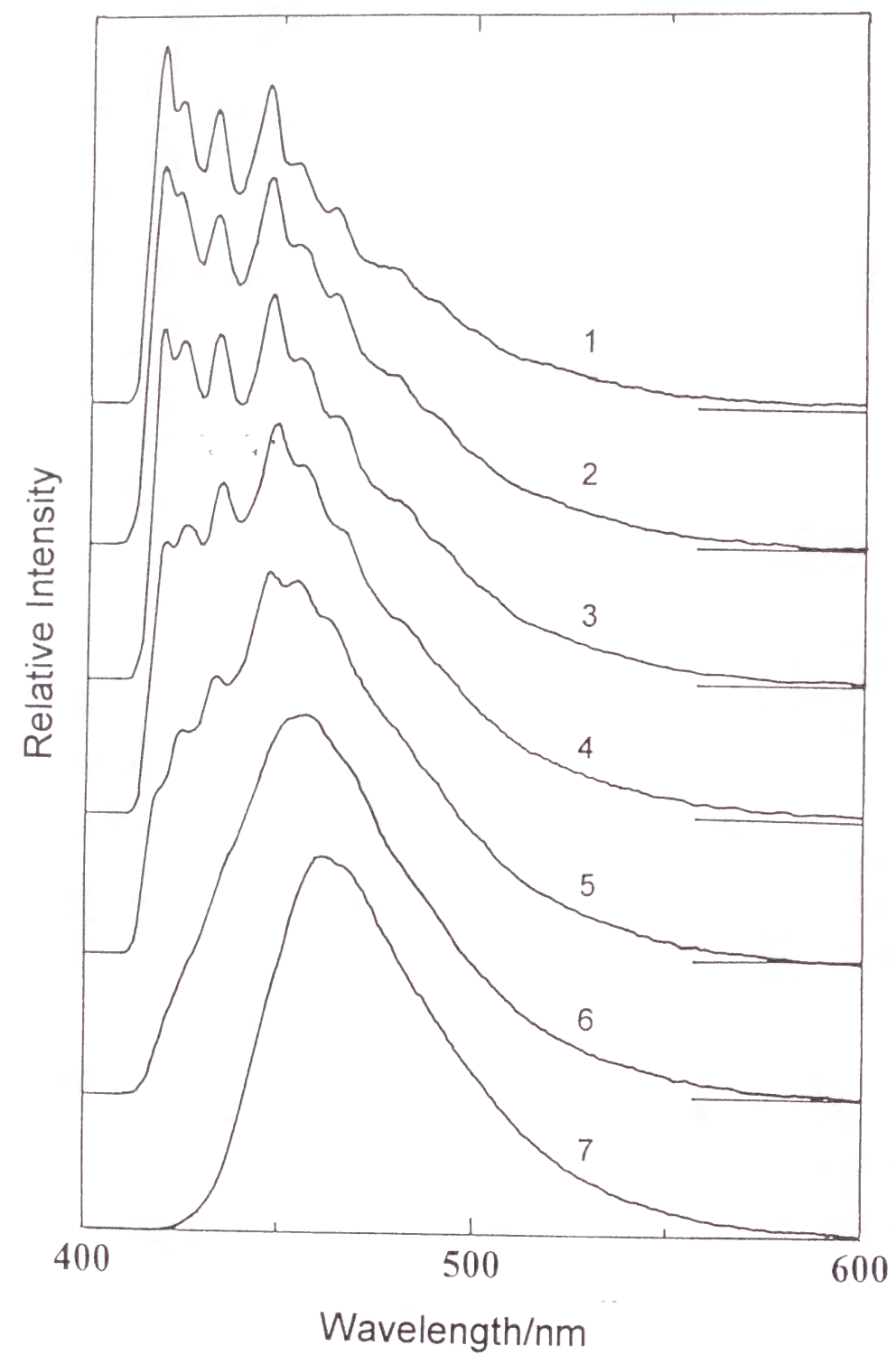


Fig. 9.3. Phosphorescence spectra of (1) 2,4-BDBCzPe, DBVCz(r) oligomers: (2) $n = 3$, (3) $n = 4$, (4) $n = 5$, (5) $n = 6$, (6) $n = 7 - 8$, and (7) PDBVCz(r), excited at 360 nm in MTHF at 77 K.

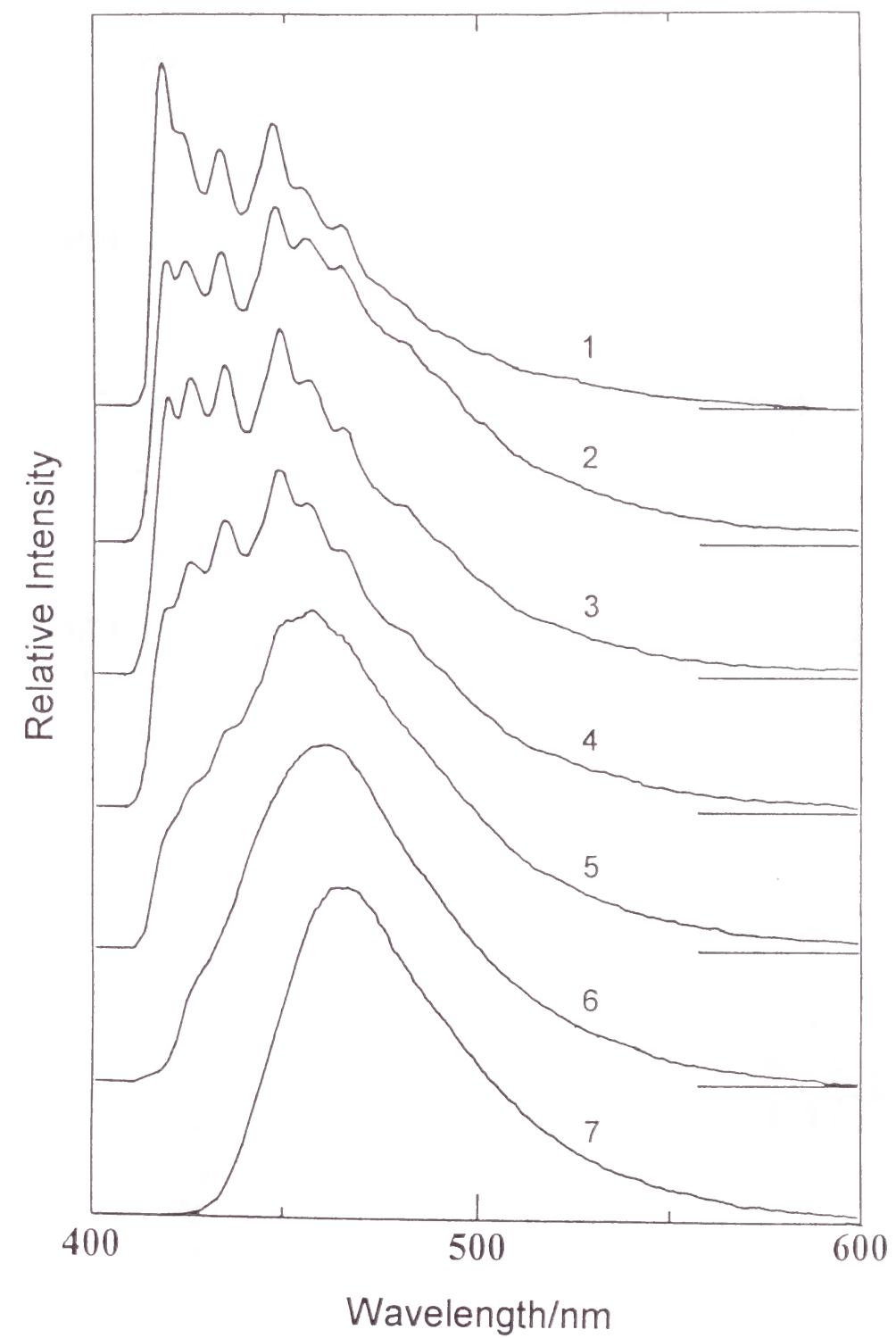


Fig. 9.4. Phosphorescence spectra of (1) 2,4-BDBCzPe, DBVCz(c) oligomers: (2) $n = 3$, (3) $n = 4$, (4) $n = 5$, (5) $n = 6$, (6) $n = 7 - 8$, and (7) PDBVCz(c), excited at 360 nm in MTHF at 77 K.

9.3.3 スペクトルの分解

Fig. 9.3 および 9.4 において, $n=5$ 位まではモノマー発光スペクトルの振動バンドが残っている. しかも各振動バンドはほとんど波長シフトしていない. $n=6, 7-8$ で 450 nm 付近の発光が増すとともに各振動バンドが消えてゆく. したがって, この発光スペクトルの形の変化は 2,4-BDBCzPe 発光成分に対して三重項エキシマー発光成分が増加して生じるというように考えられる. そこで, 2,4-BDBCzPe と PDBVCz(r) の吸光度を合わせた各 MTHF 溶液を調整し, それらの混合割合を変化させた溶液の燐光スペクトルを測定した. 次に各組成のスペクトルを 2,4-BDBCzPe および PDBVCz(r) の燐光スペクトルを用いて分割し, その発光の面積比を求めて, 発光の効率を比較した.

Fig. 9.5 は PDBVCz(r) の割合と全体の発光に占める PDBVCz(r) のエキシマー発光の分率との関係を示す検量線である. PDBVCz(r) の割合 0.5 でその全体の発光に占めるエキシマー発光の分率は約 30 % である. つまり, 両者の励起確率は同じなので, エキシマーとモノマー発光量子収率の比 Φ_{ex} / Φ_m が 3/7 と求められた. 2,4-BDBCzPe の方が PDBVCz(r) に比べ効率よく発光している.

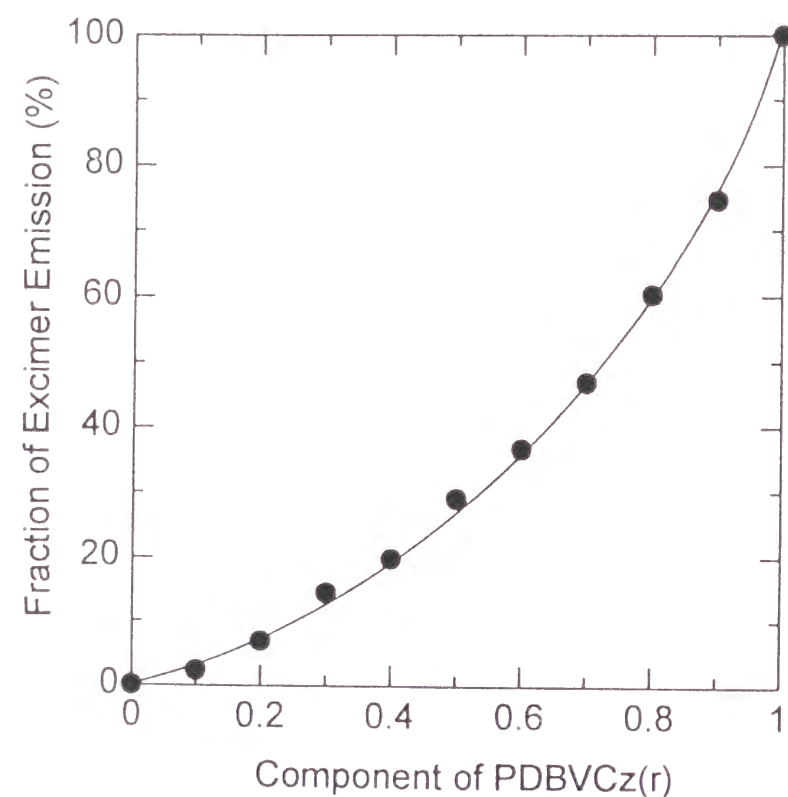


Fig. 9.5. Plot of fraction of excimer emission vs. component of PDBVCz(r) in the 2,4-BDBCzPe-PDBVCz(r) mixed solutions.

次に, Fig. 9.3 の OliDBVCz(r) の燐光スペクトルをモノマー発光成分とエキシマー発光成分によって合成できるか試みた. モノマー発光成分として 2,4-BDBCzPe のスペクトルを用いた. エキシマー発光スペクトルとして, PDBVCz(r) を用いると, 安定化による長波長シフトが大きいためスペクトルの再現がむずかしかった. そこでほとんどエキシマー発光となっている $n=7-8$ のスペクトルを用いた. Fig. 9.6A-D に各スペクトルを合成した結果を示す. このように 2,4-BDBCzPe と $n=7-8$ のスペクトルの割合を変えて組み合わせることにより, その中間にある $n=3, 4, 5, 6$ のスペクトルをよく再現できる. $n=6$ の燐光スペクトルは, 2,4-BDBCzPe と $n=7-8$ の割合 0.30 : 0.70 で合成できる. すなわち, $n=6$ のエキシマー発光の分率は 0.70 である. このようにして, 各オリゴマーのエキシマー発光の分率を求めた.

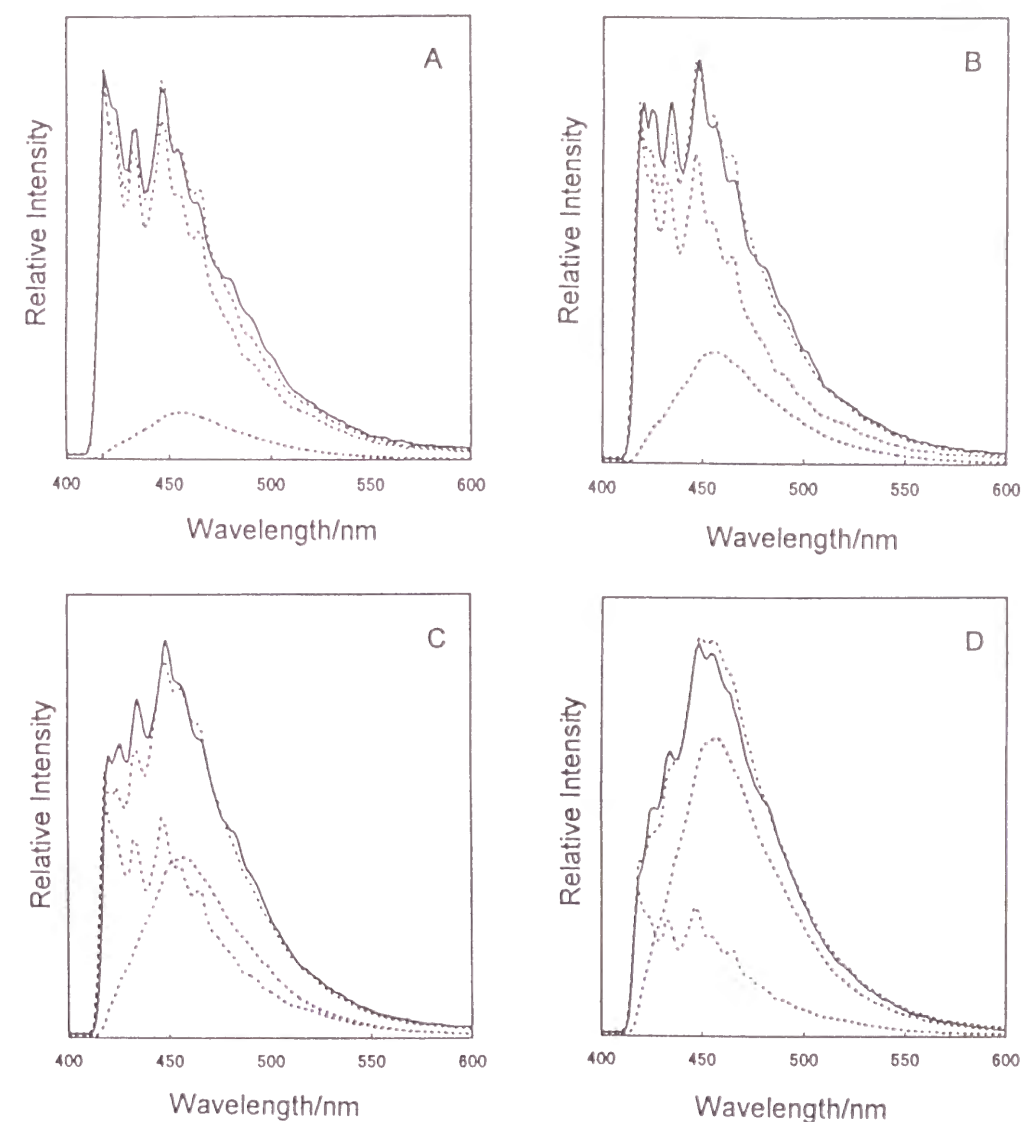


Fig. 9.6. Fitting of phosphorescence spectra of OliDBVCz with those of 2,4-BDBCz and OliDBVCz ($n=7-8$). (A) $n=3$, (B) $n=4$, (C) $n=5$ and (D) $n=6$.

次に、Fig. 9.5 の検量線を用い、各オリゴマーのエキシマー発光の分率から、励起状態の分率を求めた。その結果を Fig. 9.7 に示す。 $n = 6$ のエキシマー発光の分率は 0.70 であるから、その励起状態分率は 0.89 と推測できる。 $n = 6$ の立体配置および立体配座において、モノマー発光に寄与する構造成分とエキシマー発光に寄与する構造成分とがあると仮定するなら、かなり後者の成分が多いことになる。

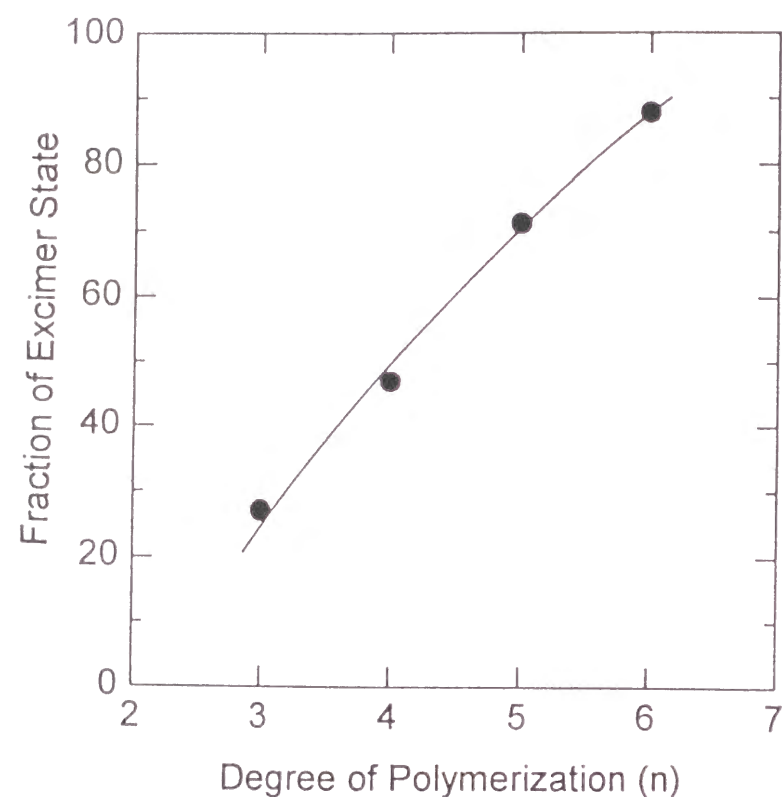


Fig. 9.7. Plot of the fraction of the excimer state vs. degree of polymerization (n).

9.3.4 三重項エキシマー形成機構(非隣接機構)

PDBVCz の二単体モデルである 2,4-BDBCzPe の燐光スペクトルはモノマー的発光であり、三重項エキシマーを形成しない。 Fig. 9.8 に 2,4-BDBCzPe の *rac* 体の *TT* および *meso* 体の *TG*, *TT* 構造を示す。この他に安定コンフォメーションとして *rac* 体の *GG* があるが、2 個の発色団の伸びる方向がまったく反対なのでエキシマー構造としては除外できる。これまで VCz 二量体モデルの研究では、室温で、*meso* 体については *TG* および *GT* がそれぞれ約 50 % ずつ存在し、*TT* が存在する割合は 1 % 以下とされる。また、*rac* 体については *TT* が約 70 % 存在するとされる¹³⁾。これらの分子を液体窒素(77 K)で凍結すると、このような安定な立体配置で凍結される。このとき、*meso* 体の *TG*, *GT* では各発色団の伸びる方向が大きく異なるので、発色団間距離は大きい。*rac* 体の *TT* は、一重項の部分重なり型エキシマーをつくる配座に近く、両発色団の芳香環の一部は近接している。

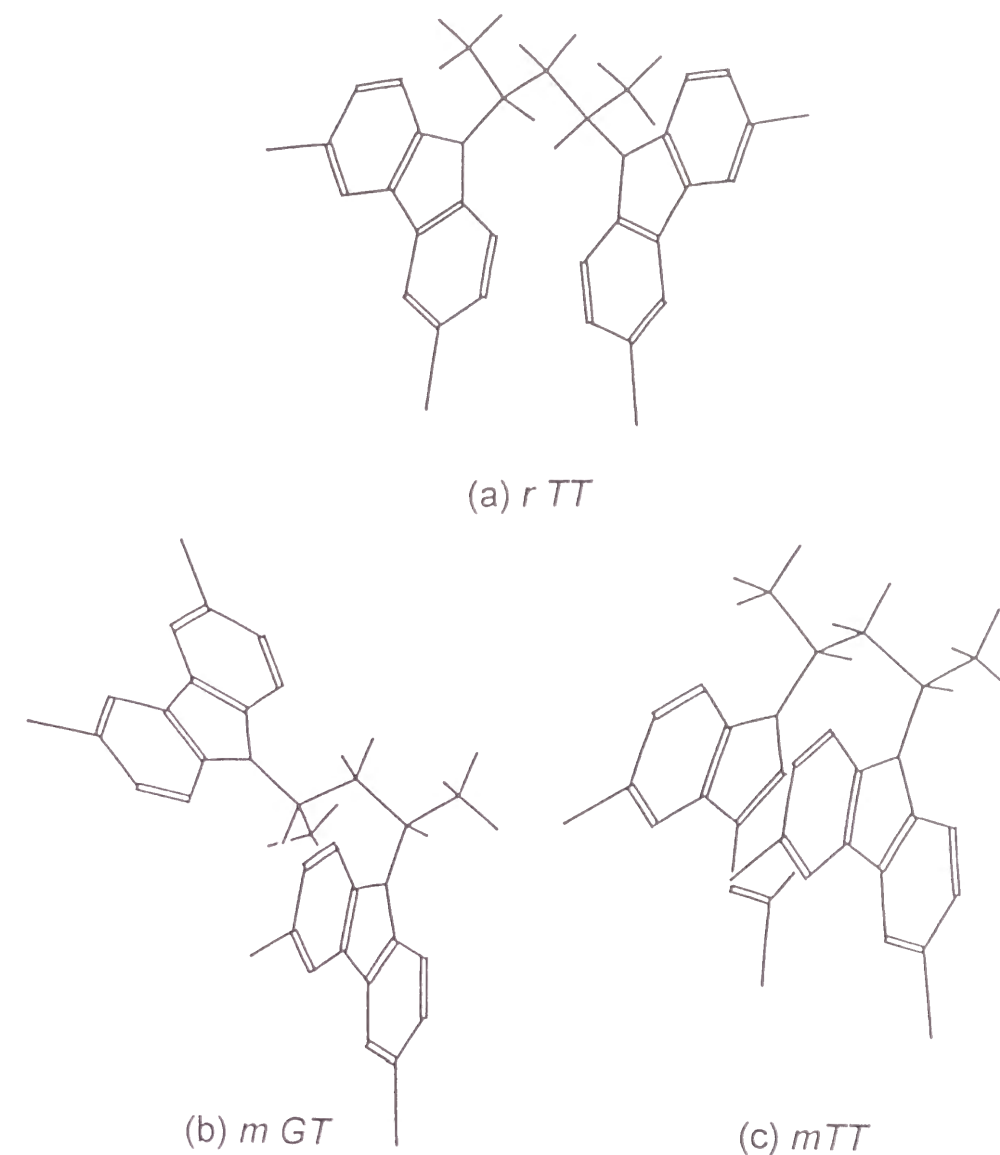


Fig. 9.8. Conformations of *meso* and *rac* 2,4-BDBCzPe, a) *r TT*, b) *m GT*, and c) *m TT*.

Fig. 9.2 において、2,4-BDBCzPe が 77 K でわずかではあるが分子内相互作用を示すのは、この *rac* 体の *TT* 構造が寄与していると考えられる。しかし、燐光スペクトルの結果から二量体のこのようなコンフォメーションが三重項エキシマー形成に寄与していることは考えられない。

一重項エキシマーでは *meso* 体の *TT* コンフォメーションがエキシマー形成サイトと考えられている。この配置の発生確率は小さいものの高分子ではエネルギー移動により効率よく増感される。しかし、今回の実験では 6 量体ですでに多くの分子がエキシマー状態となっていることから三重項エキシマー構造が *meso* 体の *TT* と考えることはできない。以上のようにオ

リゴマーの測定により，主鎖上で隣接する発色団間での三重項エキシマー形成機構を否定することができた。

そこで次に，三重項エキシマー構造として三量体構造（非隣接）の寄与が考えられる．triadの立体配置の種類は *rr*，*mr*，*mm* の組み合わせがある．さらに立体配座として，*rr* は *TTTT* と *TTGG*，*mr* は *TGTT* と *GTTT*，また，*mm* は *GTGT* と *GTTG* がそれぞれ実際に取りうる立体配座として考えられる．いま Fig. 9.9 に示すように 3 個の DBCz 発色団を端から 1, 2, 3 と番号をつける．そこで 1 と 3 の DBCz 基間の距離を計算で求めたところ，Table 9.1 のようになった．第 3 欄に，1 と 3 の DBCz 基のそれぞれがもつ 2 個のベンゼン核のうち互いに距離が近い方のベンゼン核どうしの中心間距離を示す．また，第 4 欄に，1 と 3 の DBCz 基のそれぞれの pyrrole 環の中心間距離を示す．*rr TTTT* と *mr TGTT* が，それぞれ 1 と 3 の DBCz 基間距離が近い．すなわち，*rr TTTT* は 4.4 Å であり，*mr TGTT* は 4.2 Å である．その他の立体配置，立体配座では 1 と 3 の DBCz 発色団間距離はかなり大きくなり，相互作用することはむずかしいと考えられる．

Table 9.1. Distances between DBCz chromophore 1 and DBCz chromophore 3 in the triad models.

Configuration	Conformation	$R_1^a / \text{\AA}$	$R_2^b / \text{\AA}$
<i>rr</i>	<i>TTTT</i>	4.4	4.8
<i>rr</i>	<i>TTG</i>	8.2	7.8
<i>mr</i>	<i>TGTT</i>	4.2	5.0
<i>mr</i>	<i>GTTT</i>	8.2	8.4
<i>mm</i>	<i>GTTG</i>	9.3	9.4
<i>mm</i>	<i>GTGT</i>	6.0	7.3

^a Distance from the center of the benzene ring of DBVCz group 1 to the center of the benzene ring of DBVCz group 3.
^b Distance from the center of the pyrrole ring of DBVCz group 1 to the center of the pyrrole ring of DBVCz group 3.

Fig. 9.9 に *rr TTTT* と *mr TGTT* の模式図を示す．2 個の DBCz 発色団の面と面どうしが向き合う配置をとっている．
 このような考察から，三重項エキシマーはこの *rr TTTT* と *mr TGTT* 構造による非隣接基間相互作用で形成されている可能性が大きい．

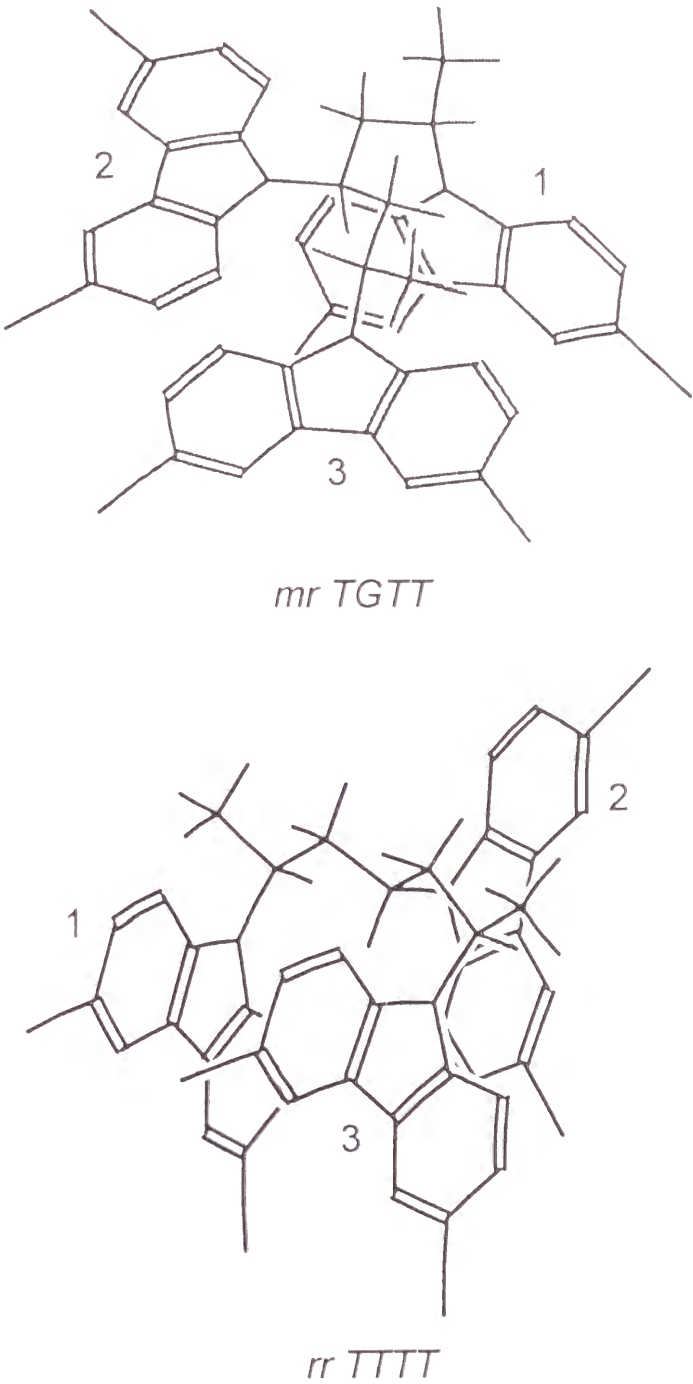


Fig. 9.9. Schematic illustration of *rr TTTT* and *mr TGTT* conformations.

9.4 結 論

PDBVCz の三重項エキシマーの構造を燐光スペクトルの分子量依存性とコンフォメーションにより検討した。そのモデル化合物である 2,4-BDBCzPe の燐光スペクトル (MTHF, 77 K) はモノマー発光であった。これより一重項エキシマーのような隣接基間におけるエキシマー形成機構は三重項エキシマーでは考えられない。OliDBVCz(r)および OliDBVCz(c)について、重合度 $n=3, 4, 5, 6, 7-8$ の各燐光スペクトルの変化を観測したところ、 $n=3, 4$ はモノマー的発光であり、 $n=5, 6, 7-8$ でエキシマー的発光になった。重合方法 (r) と (c) によるスペクトルの差はほとんどみられなかった。燐光スペクトルの解析から、 $n=6$ はエキシマーを形成するような構造をほとんどの分子が含んでいることがわかった。これらの結果より三重項エキシマーは dyad 構造ではなく、triad の *rm TTGT* および *rr TTTT* の立体構造における非隣接 DBCz 基間で形成されることが考えられた。

文 献

- 1) Burkhardt, R. D.; Dawood, I. *Macromolecules* **1986**, *19*, 447.
- 2) Burkhardt, R. D.; Chakraborty, D. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4143.
- 3) Burkhardt, R. D.; Jhon, N-I.; Boileau, S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6310.
- 4) Haggquist, G. W.; Burkhardt, R. D. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2465.
- 5) Yokoyama, M.; Funaki, M.; Mikawa, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 372.
- 6) Starzyk, F. C.; Burkhardt, R. D. *Macromolecules* **1989**, *22*, 782.
- 7) Ito, S.; Yamamoto, M.; Liebe, W. R.; Burkhardt, R. D.; Wada, Y. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7608.
- 8) Wada, Y.; Ito, S.; Yamamoto, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11164.
- 9) 井波 章, 森本和久, 村上嘉信 日化 **1964**, *85*, 880.
- 10) Evers, F.; Kobs, K.; Memming, R.; Terrell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5988.
- 11) De Schryver, F.C.; Vandendriessche, J.; Toppet, S.; Demeyer, K.; Boens, N. *Macromolecules* **1982**, *15*, 406.
- 12) Okamoto, K.; Yamada, M.; Itaya, A.; Kimura, T.; Kusabayashi, S. *Macromolecules* **1976**, *9*, 645.
- 13) Bovey, F. A. 著, 伊東, 恒次, 児玉共訳 “核磁気共鳴スペクトル” 第 6 章, 広川書店, **1975**.

総 括

本研究を総括すると次のようになる。

第 1 章では、本研究の背景、動機、基本的事項、本研究の概要などについて述べた。

第 I 部 芳香族アミン-ハロメタン系の色素生成と光反応機構

第 2 章では、ジフェニルアミンと四臭化炭素をポリマーフィルム中に分散させた (DPA-CTB/フィルム) 系を検討した。DPA-CTB 系の光反応後続過程、特に着色主生成物について、従来いわれてきたトリフェニルメタン型青色色素 TPMD-1 の他に、アクリジン型赤色色素 DPAAc の生成を新たに確認した。DPA-CTB 系は、溶液およびポリマー溶液中で 1 : 1 の電荷移動錯体を形成するが、バルクやフィルム状態での光反応に効果的な原料モル濃度比は、DPA が CTB の約 3 倍である。この系の溶液状態では、DPAAc が効率よく生成するが、TPMD-1 の生成はごくわずかである。一方、バルクまたはフィルム状態では、DPAAc と TPMD-1 がほぼ等しく生成することを見出した。各色素の吸光係数の相違から青色発色には TPMD-1 が大きく寄与していることがわかった。

第 3 章では、ジフェニルアミンを四塩化炭素中に溶かした (DPA/CTC) 溶液系の光化学反応の解明をすすめた。非極性の CTC 中で DPA は光励起により両者間で電子移動を生じ、引き続いてラジカルおよびイオン種による後続反応を引き起こす。そこでは 25 種類以上の生成物がみられた。その主なる生成物について分取同定した。DPA の *p*-位だけでなく、*o*-や *N*-位も CTC と反応して、一次中間体および生成物を生じる。DPA の *p*-, *o*- または *N*-位に $=\text{CCl}_2$ が置換したカチオン中間体は、非常に反応活性であり、2 個の DPA の各 *p*-, *o*- または *N*-位どうしが結ばれた二量体カチオン中間体を生じる。これらの中間体がさまざまな二次生成物を生じさせる。二量体カチオン中間体の一つはさらに DPA と反応して TPMD-1 をもたらす。以上のような複雑な逐次反応の機構を生成物分析により明らかにした。

第 4 章では、*N*-メチルジフェニルアミンと四臭化炭素 (MDPA-CTB) の溶液系およびドープフィルム系の光反応を検討した。稀薄溶液系では、主に MDPA の光励起により MDPA の励起一重項状態と CTB がエキシプレックスを形成する。高濃度溶液系やドープフィルム系では MDPA-CTB が基底状態で電荷移動 (CT) 錯体をつくり、この CT 励起でエキシプレ

ックスをつくる。エキシプレックスから電荷分離状態を経て、 CBr_2 が MDPA のパラ位に置換したカチオン反応中間体 I_p 、およびオルト位に置換した I_o を生じる。 I_p は別の MDPA と反応して MDPA 二量体であるカチオン反応中間体 II を生成する。 II は低温では安定であるが、室温では消失しやすい。 II の一部はさらに別の MDPA と反応して TPMD-2 を生じるが、溶液系の TPMD-2 生成効率は稀薄溶液では低く、高濃度になるほど増す。ドーブフィルム系では、TPMD-2 が他の生成物に比べ相対的によく生じるが、これは MDPA の分子間距離が十分短いこと、またドーブによる T_g の低下で分子運動性が大きくなることによるものと考えられた。

第II部 芳香族ビニルポリマー—ハロメタン系の光反応とフォトレジスト材料への応用

第 5 章では、DPA 基を側鎖にもつポリマーと四臭化炭素の (PDPAEMA-CTB) 系について、溶液系とフィルム系の光反応を吸収スペクトルによって検討した。低分子モデル系である MDPA-CTB/フィルムでは MDPA 三量体の TPMD-2 が生成した。これに対して、PDPAEMA-CTB 系の光反応では、DPA 基二量体までが生じた。CTB/PDPAEMA フィルム系では反応中間体がマトリックス中で安定化され長い寿命をもち、暗反応で長時間にわたって二量化反応を行うのが特徴である。その二量化の進行状況が 650 nm の吸収ピークの追跡により観察できた。CTB/PDPAEMA (1:1) の T_g は約 -7°C である。CTB/PDPAEMA (1:1) フィルムの低温での光照射後、昇温させると T_g 前後で二量化反応が加速され 650 nm の吸収が急速に立上った。この CTB/PDPAEMA 系の光反応は架橋と発色が同時に生じる特徴があり、光記録材料としての利用が可能であった。

第 6 章では、カルバゾリル基を側鎖にもつポリマーに四臭化炭素を分散させた (CTB/PCzEMA) 系の光発色架橋反応を検討した。また、モデル系として、*N*-エチルカルバゾールと四臭化炭素をポリメタクリル酸メチルフィルム中に分散させた (EtCz-CTB/PMMA) 系についても検討した。紫外光照射により、EtCz-CTB/PMMA 系では後続反応により EtCz 三量体色素の生成まで進行する。これに対して、CTB/PCzEMA 系では Cz 基二量体まで反応がすすむ。この二量化により主鎖どうしが架橋することにより、レジスト材料として利用できることが示された。

第 III 部 ジブロモカルバゾリル基をもつ高分子系の三重項エキシマー形成

第 7 章では、カルバゾリル基を側鎖にもつポリマーとメタクリル酸メチルとの共重合体 P(DBCzEMA-*co*-MMA) および PDBCzEMA ホモポリマーの 77K での MTHF 剛体溶媒中およびフィルムの燐光スペクトルを測定した。MTHF 剛体溶媒中では、ジブロモカルバール

(DBCz) 基の含有量が極めて少ない試料コポリマーの 0-0 バンドが 416 nm、また、PDBCzEMA のそれが 419 nm でスペクトルがわずかにブロードになるだけである。このように剛体溶媒中では DBCz 発色団間の相互作用は少ない。一方、フィルム系では、発色団間距離 $D = 5.18$ nm の試料はモノマー発光を示すが、 $D = 1.56$ nm ですでにスペクトルはブロードになり、 $D = 1.11$ nm ではほとんど三重項エキシマー的になる。このように DBCz 発色団が相互作用する距離は Cz 発色団に比べて大きい。また、PDBCzEMA フィルムの三重項エキシマーのピークは 475-485 nm であり、Br 未置換の P(CzEMA-*co*-MMA) フィルムの 505-515 nm に比べ短波長である。これは DBCz の三重項エキシマーの安定化エネルギーが Cz より小さいことを意味し、Br 原子の嵩高さがその立体配置に影響を及ぼしていると考えられた。

第 8 章では、P(DBCzEMA-*co*-MMA) および PDBCzEMA フィルム系における三重項エキシマー種を直接観測するために、25-77K での時間分解燐光スペクトルおよび過渡吸収スペクトルの測定を行なった。DBCz 基を 10 mol % 含む試料フィルムの時間分解燐光スペクトルはモノマー発光と最高強度がそれぞれ 460 nm と 510 nm である E1 と E2 の 2 種類の明確なエキシマー種から成ることがわかった。また、過渡吸収スペクトルではブロードな T-T 吸収がみられた。P(DBCzEMA-*co*-MMA) の燐光スペクトルは MTHF 剛体溶媒中の PDBVCz の発光と同じプロフィールを示し、同じような発光種からなる。ポリマーの構造が異なるのに同じようなエキシマー種がみられることから、三重項エキシマーはそれを形成しやすいような特定の立体配置があることが示唆された。

第 9 章では、poly(3,6-dibromo-9-vinylcarbazole) (PDBVCz) の三重項エキシマーの構造をオリゴマーを用いて検討した。その二量体モデル化合物である 2,4-BDBCzPe の燐光スペクトル (MTHF, 77K) はモノマー発光であった。これより dyad 構造による三重項エキシマー形成機構は否定された。PDBVCz (r) および PDBVCz (c) について、重合度 $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ の各燐光スペクトルの変化を観測した。 $n = 3, 4$ はモノマー的発光であり、 $n = 6, 7-8$ でエキシマー的発光になった。重合方法によるスペクトルの差はほとんどみられなかった。燐光スペクトルの解析から、 $n = 6$ ではエキシマーを形成するような構造部分をほとんどの分子がもっていることがわかった。このような結果から、三重項エキシマーは dyad 構造では生じなく、triad の *rm TTGT* および *rr TTTT* の立体構造により形成されるという新しい構造モデルを提唱した。

発 表 論 文

- 第2章 和田善男, 後藤哲哉, 山本雅英, 西島安則, “ジフェニルアミン-四臭化炭素写真系の発色成分”, 日本印刷学会論文集, **1986**, *24*, 49-56.
- 第3章 Wada, Y.; Ito, S.; Yamamoto, M. “Photo-induced reactions of the diphenylamine-carbon tetrachloride system,” *J. Photochem. Photobio.* 印刷中
- 第4章 和田善男, 杉浦英晃, 大原雅史, 伊藤紳三郎, 山本雅英, “*N*-メチルジフェニルアミン-四臭化炭素系の光反応”, 高分子論文集, **1997**, *54*, 552-559.
- 第5章 和田善男, 杉浦英晃, 伊藤紳三郎, 山本雅英, “ジフェニルアミノ基をもつメタクリレートポリマーと四臭化炭素の光反応”, 高分子論文集 **1997**, *54*, 560-565.
- 第6章 和田善男, 堀内靖丈, 遠藤正樹, 伊藤紳三郎, 山本雅英, “カルバゾール-四臭化炭素系の光反応と光架橋材料への応用”, 日本印刷学会誌, 印刷中
- 第7章 Wada, Y.; Ito, S.; Yamamoto, M. “Phosphorescence spectroscopy for poly[2-(3,6-dibromo-9-carbazolyl)ethyl methacrylate] and its copolymers with methyl methacrylate”, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 11164-11167.
- 第8章 Ito, S.; Yamamoto, M.; Liebe, W. R.; Burkhart, R. D. Wada, Y. “Triplet excimer formation of dibromocarbazole chromophores in methacrylate copolymer films measured by time-resolved phosphorescence and transient absorption spectroscopy”, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 7608-7612.
- 第9章 Wada, Y.; Ito, S.; Kuroda, T.; Yamamoto, M. “Mechanism of triplet excimer formation in poly(3,6-dibromo-9-vinylcarbazole) and its oligomers”, *Macromolecules*. 投稿準備中

その他, 本論文に記述した研究に関連した研究報告

1. 松尾真利, 和田善男, “コンタクトスクリーンの調子再現性とアミ点形状およびボケ濃度について”, 日本印刷学会論文集, **1962**, *5*, 53-60.
2. 和田善男, “ハーフトーン画像の拡大特性”, 日本印刷学会論文集, **1976**, *16*, 63-70.
3. Ashikaga, K.; Ito, S.; Yamamoto, M.; Nishijima, Y.; Wada, Y. “High sensitive photopolymers

- containing dibenz[b,f]azepine group”, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1987**, *25*, 223-227.
4. Tsujii, Y.; Tsuchida, A.; Yamamoto, M.; Nishijima, Y.; Wada, Y. “Stabilization of an anion radical formed in poly(vinyl methyl terephthalate) studied by anion radical transfer method”, *Polym. J.*, **1988**, *20* (10), 837-844.
 5. Tsuchida, A.; Nakano, M.; Yoshida, M.; Yamamoto, M.; Wada, Y. “Long-lived cation radical formation of aromatic amines in poly(methyl methacrylate) matrix at room temperature by two-photon excitation”, *Polym. Bull.*, **1988**, *20*, 297-304.
 6. Tsuchida, A.; Tsujii, Y.; Ito, S.; Yamamoto, M.; Wada, Y. “Conformations of naphthalene dimer cation radicals studied by laser photolysis”, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 1244-1248.
 7. Katayama, H.; Tawa, T.; Ito, S.; Yamamoto, M.; Wada, Y. “Intramolecular triplet energy migration in poly(2-vinylnaphthalene) and poly(naphthylalkyl methacrylate)s in solid solution: Effects of side chain length”, *Polymer Bulletin*, **1992**, *29*, 365-367.
 8. Sato, T.; Yonezawa, Y.; Kurokawa, H.; Kurahashi, M.; Wada, Y. Tanaka, T. “Excitation energy transfer between J-aggregates of cyanine dyes in Langmuir-Blodgett films and liposomes”, *Thin Solid, Films*, **1992**, *210/211*, 172-174.

謝 辞

本研究の全般にわたりご指導ご鞭撻いただきました 京都大学工学研究科 山本雅英教授に衷心より感謝申し上げます。また、この研究が実現する機会を与えられ、ご指導下されました 元京都大学総長 西島安則先生に厚く御礼申し上げます。

京都大学化学研究所 宮本武明教授，京都大学工学研究科 西本清一教授には本論文をご校閲いただき，貴重なご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

千葉大学名誉教授 角田隆弘先生には長年にわたりご指導いただきました。元京都工芸繊維大学工業短期大学部教授 矢野哲夫先生には公私にわたり大変お世話になりました。両先生に深く感謝申し上げます。

本研究をすすめる上で，常に先導され，ご教示いただきました京都大学工学研究科 伊藤紳三郎助教授に心から感謝の意を表します。また，京都大学 大岡正孝技官，大北英生博士にも多くの面で大変お世話になりました。心から御礼申し上げます。

長年にわたり西島・山本研究室で研究をすすめる上で，京都大学 故藤本徳治先生，武庫川女子大学 小野木禎彦教授，岐阜大学 土田 亮助教授にいろいろとご教示，ご討論いただきました。深く感謝申し上げます。研究室で共に学び，本研究の進展にもご協力，ご援助いただきました 尾浴秋忠氏（東洋紡），福井大学 椿山教治助教授，後藤哲哉博士（東レ），足利一男博士（デュポンジャパン），京都大学化学研究所 辻井敬亘博士，片山秀昭博士（日立製作所）に敬意を表します。

大阪市立大学 米澤義朗教授，京都大学 佐藤智生博士，京都工芸繊維大学 帰山享二教授，同 塚原安久助教授にもご教示ご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

また，勤務先の旧京都工芸繊維大学工業短期大学部および京都工芸繊維大学工芸学部の諸先生，職員の皆様にもいろいろとご指導ご協力いただきました。特に，京都工芸繊維大学名誉教授 田中俊夫先生，京都工芸繊維大学 岩崎 仁博士には長年の間公私にわたり大変お世話になりました。この機会に皆様に厚く御礼申し上げます。

また，研究室の卒業生諸氏，勉学中の諸君にも研究の進展に負う所多く，深く感謝いたします。

1998 年 1 月